

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
2 juin 2005 (02.06.2005)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2005/049733 A2

(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08L 83/16

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR2004/050577

(22) Date de dépôt international :
10 novembre 2004 (10.11.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
0350832 13 novembre 2003 (13.11.2003) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : COM-
MISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE [FR/FR];
31-33 rue de la Fédération, F-75752 PARIS 15ème (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : BUVAT,
Pierrick [FR/FR]; 1 rue Hector Berlioz, F-37250 MONT-
BAZON (FR). NONY, Fabien [FR/FR]; 9 rue des Granges,
F-37260 MONTS (FR).

(74) Mandataire : POULIN, Gérard; Brevatome, 3, rue du
Docteur Lancereaux, F-75008 Paris (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIGO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: MODIFIED POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENE) POLYMERS, COMPOSITIONS
CONTAINING SAME, PREPARATION METHODS THEREOF AND CURED PRODUCTS

(54) Titre : POLYMERES MODIFIES DE POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE ETHYNYLENE SILYLENE), COMPO-
TIONS LES CONTENANT, LEURS PROCEDES DE PREPARATION ET PRODUITS DURCIS

(57) Abstract: The invention relates to a poisoned modified polymer of the poly(ethynylene phenylene ethynylene silylene) type, which can be obtained by the selective addition of a compound with a single reactive function to the acetylenic bonds of a poly(ethynylene phenylene ethynylene silylene) polymer. The invention also relates to compositions containing the aforementioned modified polymers and to a method of preparing said modified polymers. In addition, the invention relates to novel self-poisoned poly(ethynylene phenylene ethynylene silylene)-type polymers. The invention further relates to the cured products that can be obtained from the heat treatment of said self-poisoned or modified polymers. According to the invention, the polymers and cured products have improved mechanical properties while retaining excellent thermal properties.

(57) Abrégé : Polymère modifié, empoisonné, de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) susceptible d'être obtenu par addition sélective d'un composé à unique fonction réactive sur les liaisons acétyléniques d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène). Compositions contenant ces polymères modifiés. Procédé de préparation de ces polymères modifiés. Nouveaux polymères de type poly(éthynylène-phénylène-éthynylène-silylène) auto-empoisonnés. Produits durcis susceptibles d'être obtenus par traitement thermique desdits polymères modifiés ou auto-empoisonnés. Les polymères et produits durcis présentent des propriétés mécaniques améliorées tout en conservant d'excellentes propriétés thermiques.

WO 2005/049733 A2

**POLYMERES MODIFIES DE POLY(ETHYNYLENE PHENYLENE
ETHYNYLENE SILYLENE), COMPOSITIONS LES CONTENANT, LEURS
PROCEDES DE PREPARATION ET PRODUITS DURCIS**

5

DESCRIPTION

DOMAINE TECHNIQUE

La présente invention a trait à des polymères modifiés de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène).

10 L'invention a trait en outre à des compositions contenant ces polymères modifiés.

L'invention est relative également aux procédés de préparation de ces polymères modifiés.

15 L'invention concerne aussi de nouveaux polymères de type poly(éthynylène-phénylène-éthynylène-silylène) auto-empoisonnés.

20 L'invention concerne enfin les produits durcis susceptibles d'être obtenus par traitement thermique desdits polymères modifiés ou auto-empoisonnés.

25 Le domaine technique de la présente invention peut être défini comme celui des plastiques thermostables, c'est-à-dire des polymères pouvant résister à des températures élevées pouvant atteindre par exemple jusqu'à 600°C.

30 Les besoins industriels en de tels plastiques thermostables ont énormément augmenté dans les dernières décennies en particulier dans les domaines électronique, aéronautique et aérospatial.

De tels polymères ont été développés pour remédier aux défauts des matériaux précédemment utilisés dans des applications similaires.

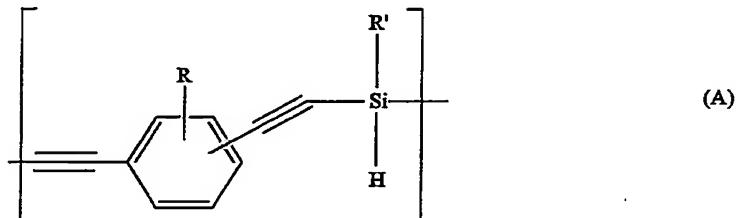
En effet, on sait que les métaux tels que le fer, le titane et l'acier sont thermiquement très résistants, mais ils sont lourds. L'aluminium est léger mais peu résistant à la chaleur à savoir jusqu'à environ 300°C. Les céramiques telles que le SiC, le Si₃N₄ et la silice sont plus légères que les métaux et très résistantes à la chaleur mais elles ne sont pas moulables. C'est la raison pour laquelle de nombreux plastiques ont été synthétisés qui sont légers, moulables et ont de bonnes propriétés mécaniques ; ces plastiques sont pour l'essentiel des polymères à base de carbone.

Les polyimides ont la plus haute résistance à la chaleur de tous les plastiques avec une température de déformation thermique de 460°C, cependant ces composés qui sont répertoriés comme étant les plus stables connus actuellement sont très difficiles à mettre en oeuvre. D'autres polymères tels que les polybenzimidazoles, les polybenzothiazoles et les polybenzooxazoles ont une résistance à la chaleur encore supérieure à celle des polyimides mais ils ne sont pas moulables et ils sont inflammables.

Les polymères à base de silicium tels que les silicones ou les carbosilanes ont également été très étudiés. Ces derniers, tels que les composés de poly(silylène éthynylène) sont généralement utilisés en tant que précurseurs de céramique de type carbure de

silicium SiC, composés de réserve et matériaux conducteurs.

Il a été montré récemment dans le document [4] que le poly[(phényl silylène) éthynylène-1,3-phénylène éthynylène] (ou MSP) préparé par un procédé de synthèse impliquant des réactions de polymérisation par déhydrocouplage entre le phénylsilane et le m-diéthynylbenzène présentait une stabilité thermique remarquablement élevée. Cela est confirmé dans le document [1] qui met en évidence de manière plus générale les excellentes propriétés de stabilité thermique, pour des composés organiques, des poly(silylène éthynylène phénylène éthynylènes) qui comportent un motif répétitif représenté par la formule suivante (A) :



La synthèse des polycarbosilanes comportant une fonction silane et un diéthynylbenzène par des procédés classiques à catalyseurs métalliques conduit à des polymères de faible pureté contenant des traces importantes de catalyseurs métalliques nuisant grandement à leurs propriétés thermiques.

D'autres procédés de synthèse améliorés sont présentés dans le document [2] : il s'agit de synthèses catalysées par du palladium mais qui ne s'appliquent en

fait qu'à un nombre très limité de polymères spécifiques dans lesquelles le silicium porte par exemple deux groupes phényle ou méthyle.

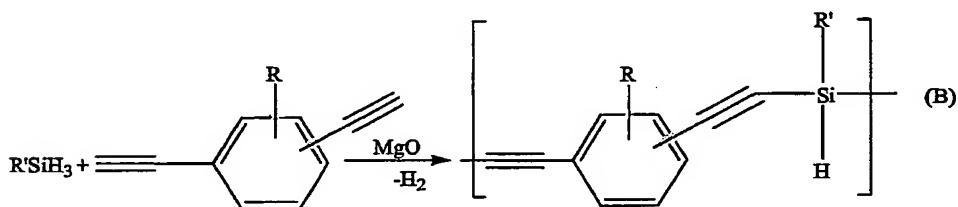
En particulier, on notera que les composés 5 dont le motif répétitif a été décrit plus haut par la formule (A) ne peuvent pas être synthétisés par ce procédé. Or, il se trouve que les liaisons SiH de tels composés sont très intéressantes puisqu'elles sont extrêmement réactives et peuvent donner lieu à de 10 multiples réarrangements et réactions.

Les composés comprenant un motif répétitif de formule (A) sont particulièrement difficiles à obtenir.

Un autre procédé de déhydrocouplage croisé ou polycondensation de silanes avec des alcynes en 15 présence d'un système catalytique à base de chlorure de cuivre et d'une amine est décrit dans le document [3]. Ce procédé est cependant également limité à quelques polymères et aboutit à des composés dont la structure est partiellement réticulée et le poids moléculaire 20 moyen en masse très élevé (10^4 à 10^5). Ces défauts structuraux affectent gravement aussi bien les propriétés de solubilité que les propriétés thermiques de ces polymères.

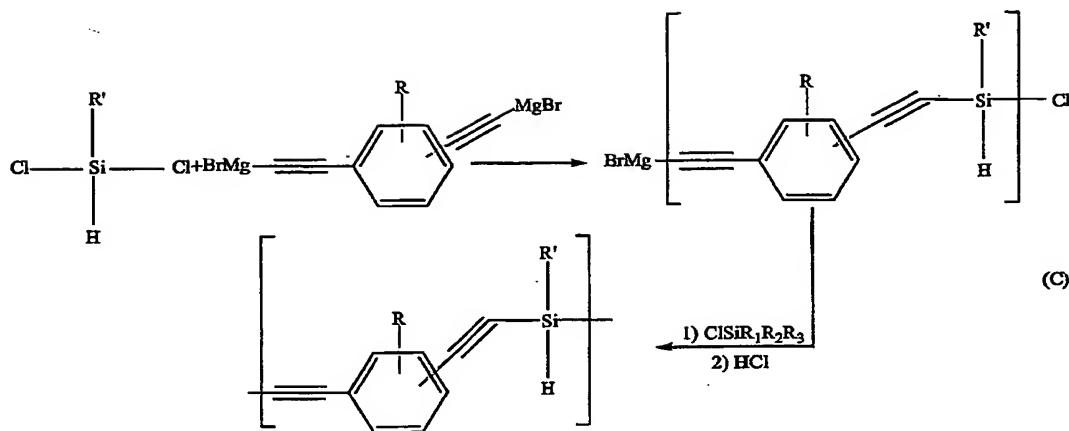
Un autre procédé de synthèse visant à 25 remédier aux inconvénients des procédés décrits ci-dessus, et à préparer des composés purs, sans traces de métaux, et aux propriétés, notamment de stabilité thermique, excellentes et bien définies, a été proposé dans le document [4], déjà mentionné ci-dessus. Ce 30 procédé permet essentiellement la synthèse des composés de formule (A) ci-dessus dans laquelle le silicium

porte un atome d'hydrogène. Le procédé selon [4] est une polycondensation par déshydrogénéation d'un hydrosilane fonctionnalisé avec un composé de type diéthyneyle en présence d'un oxyde métallique tel que MgO selon le 5 schéma réactionnel (B) suivant :



Ce procédé conduit à des polymères faiblement réticulés avec, comme représenté plus haut, une 10 excellente stabilité thermique, mais dont la distribution en masse est cependant très large.

Dans une autre publication plus récente [1], les mêmes auteurs ont préparé une série de polymères comportant le motif -Si(H)-C≡C- par le procédé (B) et 15 par un autre procédé plus avantageux, impliquant la réaction de condensation de dichlorosilane et de réactifs organomagnésiens diéthynyliques puis la réaction du produit obtenu avec un monochlorosilane suivie d'une hydrolyse selon le schéma réactionnel 20 suivant (C) :

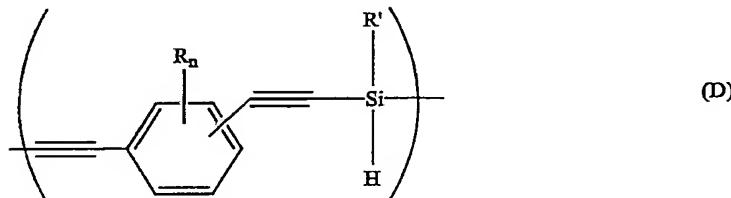


Au contraire du procédé (B), le procédé (C) permet d'obtenir des polymères sans défauts structuraux avec de bons rendements et une faible distribution des 5 masses.

Les composés obtenus par ce procédé sont parfaitement purs et présentent des propriétés thermiques parfaitement caractérisées. Ce sont des polymères thermodurcissables.

10 Ce document divulgue également la préparation des polymères mentionnés ci-dessus renforcés par des fibres de verre, de carbone ou de SiC.

Un brevet relatif à des polymères comprenant le motif répétitif très général (D) :



dans laquelle R et R' concernent de nombreux groupes connus en chimie organique, a été accordé aux auteurs

des documents [1] et [4], il s'agit du document EP-B1-0 617 073 (correspondant au brevet américain US-A-5,420,238).

Ces polymères sont préparés essentiellement 5 par le procédé du schéma (C) et éventuellement par le procédé du schéma (B), et ils présentent une masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 1 000 000. Ce document décrit également des produits durcis à base de ces polymères et leur préparation par un traitement 10 thermique. Il est indiqué que les polymères de ce document peuvent servir en tant que polymère thermostable, polymère résistant au feu, polymère conducteur, matériau pour éléments électroluminescents. En fait, il apparaît que de tels polymères sont 15 essentiellement utilisés comme précurseurs organiques de céramiques.

L'excellente stabilité thermique des polymères préparés notamment dans le document EP-B1-0 617 073 les rend susceptibles de constituer la 20 résine formant la matrice organique de matériaux composites thermostables.

De nombreuses techniques de réalisation de composites existent.

D'une façon très générale, les différents 25 procédés font appel à des techniques d'injection, (notamment RTM), ou à des techniques de compactage de préimprégnés.

Les préimprégnés sont des demi-produits, de 30 faible épaisseur, constitués de fibres imprégnées de résine. Les préimprégnés qui sont destinés à la réalisation de structure composites hautes

performances, contiennent au moins 50% de fibre en volume.

Aussi, lors de la mise en oeuvre, la matrice devra présenter une faible viscosité pour pénétrer la nappe renforçante et imprégner correctement la fibre afin d'éviter sa distorsion et lui conserver son intégrité. Les fibres de renforcement sont imprégnées soit par une solution de résine dans un solvant approprié, soit par la résine pure à l'état fondu, c'est la technique dite du "hot melt". La technologie de fabrication des préimprégnés à matrice thermoplastique est gouvernée de manière importante par la morphologie et les propriétés rhéologiques des polymères.

Le moulage par injection est un procédé qui consiste à injecter la résine liquide dans le renfort textile positionné au préalable dans l'empreinte constituée par le moule et le contre-moule. Le paramètre le plus important est la viscosité qui doit se situer entre 100 et 1000 mPa.s à la température d'injection qui est généralement de 50 à 250°C.

Pour ces deux techniques, la viscosité est donc le paramètre critique qui conditionne l'aptitude du polymère à être mis en oeuvre.

Or, les polymères amorphes correspondent à des macromolécules dont la structure squelettique est totalement désordonnée. Ils sont caractérisés par leur température de transition vitreuse (Tg) correspondant au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. Au-delà de la Tg, les thermoplastiques se caractérisent toutefois par une grande résistance au fluage.

Les polymères préparés dans le document EP-B1-0 617 073 sont des composés qui se présentent sous forme de poudre. Les inventeurs ont pu montrer, en reproduisant les synthèses décrites dans ce document 5 que les polymères préparés produiraient des températures de transition vitreuse voisines de 50°C.

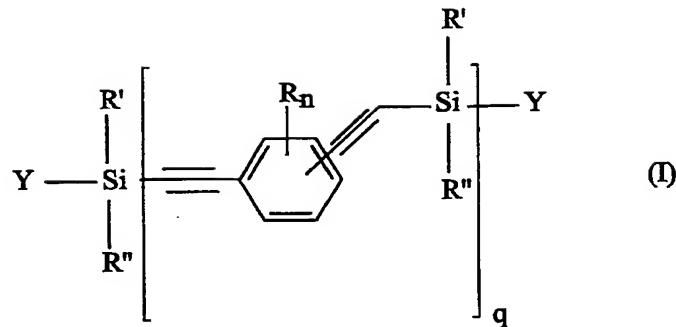
Avant cette température, la viscosité du polymère est infinie et au-delà de cette température, la viscosité décroît au fur et à mesure que la 10 température est augmentée.

Cependant, cette chute de viscosité n'est pas suffisante pour que le polymère puisse être mis en oeuvre par des procédés classiquement utilisés dans le monde des composites tels que RTM et préimprégnation 15 déjà décrits plus haut.

Le document FR-A-2 798 662 de BUVAT et Al. décrit des polymères de structure analogue à celle des polymères décrits dans le brevet EP-B1-0 617 073, c'est-à-dire qui présentent toutes leurs propriétés 20 avantageuses, notamment la stabilité thermique, mais dont la viscosité est suffisamment faible pour qu'ils puissent être mis en œuvre, manipulables, « processables », à des températures, par exemple de 100 à 120°C, qui sont les températures couramment 25 utilisées dans les techniques d'injection ou d'imprégnation.

Ces polymères, décrits dans le document FR-A-2 798 662, répondent à la formule (I) suivante :

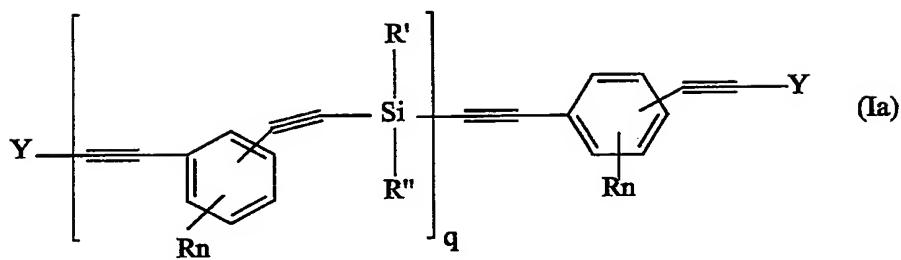
5



ou à la formule (Ia) suivante :

10

15



20

Ces polymères peuvent être définis comme étant des polymères de faible masse contenant comme motif, unité de base un silane fonctionnalisé couplé à un diéthynylbenzène et portant en bout de chaîne notamment des fonctions phénylacétyléniques.

25

30

On pourra se reporter au document FR-A-2 798 662 pour la signification des différents symboles utilisés dans ces formules. Il est important de noter que les polymères selon FR-A-2 798 662 ont une structure sensiblement analogue à celle des polymères du document EP-B1-0 617 073, à l'exception fondamentale, toutefois, de la présence en bout de chaîne des groupes Y issus d'un agent limiteur de chaîne. Les polymères thermostables de FR-A-2 798 622

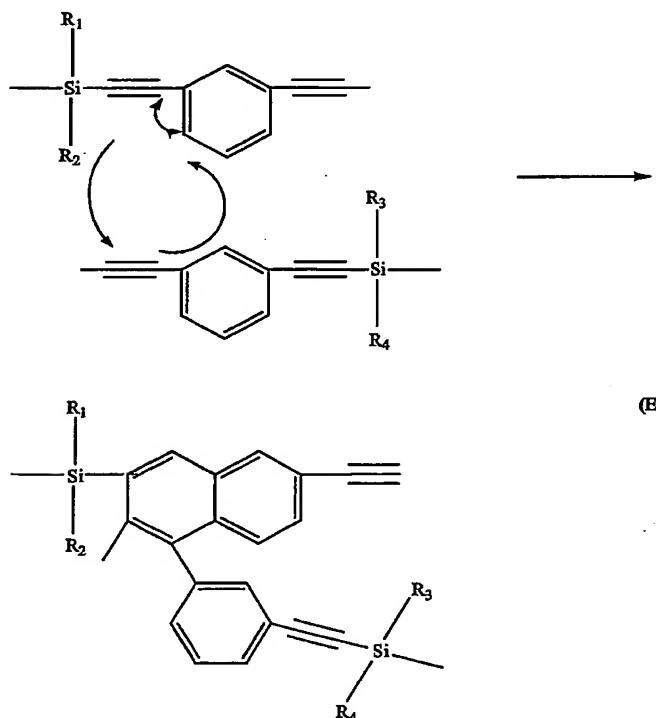
possèdent des propriétés rhéologiques parfaitement définies et modulables, ce qui permet leur utilisation comme matrices pour composites thermostables. L'ensemble des propriétés de ces polymères est décrit 5 dans FR-A-2 798 622, auquel on pourra se reporter.

Le document FR-A-2 798 622 décrit également un procédé de synthèse de ces polymères thermostables. La technique mise au point permet de régler à volonté, en fonction des contraintes technologiques de mise en 10 œuvre du composite, la viscosité du polymère. Cette propriété est intimement liée à la masse moléculaire du polymère. Les faibles viscosités sont observées sur des polymères de faibles masses moléculaires. Le contrôle des masses est obtenu par ajout dans le milieu 15 réactionnel d'une espèce réactive qui bloque la réaction de polymérisation sans affecter le rendement global de la réaction. Cette espèce est un analogue de l'un des deux réactifs, utilisés pour la synthèse du polymère mais portant une seule fonction permettant le 20 couplage. Lorsque cette espèce est introduite dans la chaîne du polymère, la croissance est arrêtée. La longueur du polymère est alors facilement contrôlée par des ajouts dosés de limiteur de chaînes. Une 25 description détaillée des procédés de synthèse des polymères décrits plus haut est donnée dans le document FR-A-2 798 622, auquel on pourra se reporter.

Par ailleurs, les prépolymères, préparés aussi bien dans le document EP-B1-0 617 073 de ITOH que dans le document FR-A-2 798 622 de BUVAT, étant des 30 thermodurcissables, la réticulation de ces matériaux est thermiquement activée.

Les réactions mises en jeu lors de ce phénomène font intervenir principalement deux mécanismes, qui sont décrits dans un article publié par ITOH [5].

5 Le premier mécanisme est une réaction de Diels Alder, mettant en jeu une liaison acétylénique couplée à un noyau aromatique, d'une part, et une autre liaison aromatique, d'autre part. Cette réaction peut être illustrée de la manière suivante :

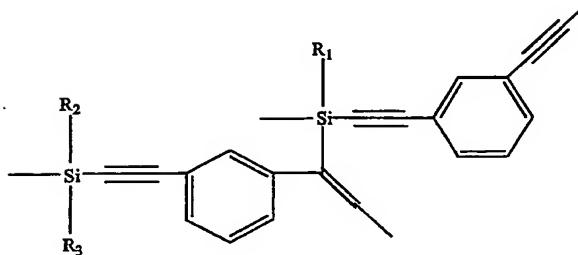
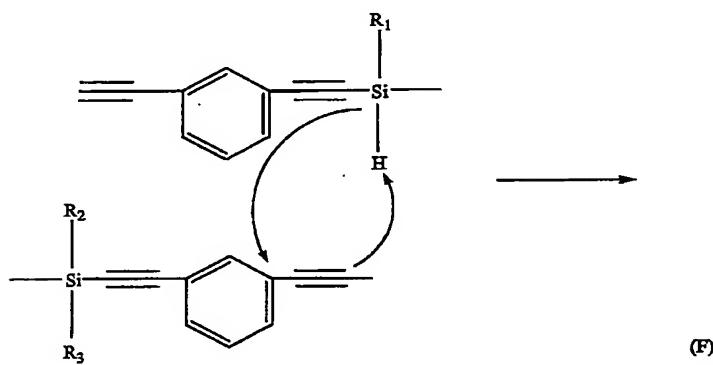


10

Cette réaction génère un motif naphtalénique. Elle est susceptible d'intervenir quelle que soit la nature de R_1 , R_2 , R_3 ou R_4 .

Les structures obtenues par ce mécanisme sont donc fortement aromatiques et comportent de nombreuses liaisons insaturées. Ces caractéristiques sont à l'origine des excellentes propriétés thermiques, 5 observées sur ces polymères.

Le deuxième mécanisme, intervenant lors de la réaction de réticulation des prépolymères poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) est une réaction d'hydrosilylation, mettant en jeu la liaison 10 SiH et une triple liaison acétylénique. Cette réaction peut être illustrée de la manière suivante :



Cette réaction n'intervient que pour les 15 composés dont le silicium porte la liaison SiH.

Pour ces derniers composés, la réaction d'hydrosilylation est activée à des températures plus faibles (par exemple 150 à 250°C) que les réactions de Diels Alder.

5 Un réseau polymérique ou macromoléculaire est, entre autres, défini par la densité de réticulation et par la longueur des maillons de chaîne qui séparent deux points ou deux noeuds de réticulation. Ces caractéristiques gouvernent en grande 10 partie les propriétés mécaniques des polymères. Ainsi, les réseaux fortement réticulés (à maillons courts) sont classés dans la gamme des matériaux présentant une faible capacité de déformation. Les résines phénoliques ou les résines cyanates esters phénoliques font 15 notamment partie de cette classe de matériaux.

Dans le cas des poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), la réticulation fait intervenir les triples liaisons acétyléniques, simplement séparées par un noyau aromatique. Par conséquent, la densité de 20 réticulation est très forte et les maillons internœuds très courts. Les matériaux durcis à base de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) font, par conséquent, partie des matrices polymères présentant une faible capacité de déformation.

25 La densité de réticulation peut être contrôlée lors de la mise en œuvre du polymère par des traitements thermiques adaptés. En effet, la réticulation du polymère s'arrête, lorsque la mobilité des chaînes macromoléculaire n'est plus suffisante. On 30 admet que cette mobilité est suffisante, dès lors que la température de mise en œuvre est supérieure à la

température de transition vitreuse du réseau. Par conséquent, la température de transition vitreuse ne peut excéder celle de la mise en œuvre et la densité de réticulation est donc contrôlée par la température de 5 cuisson du polymère.

Cependant, les matériaux sous-réticulés sont des matériaux instables dont l'utilisation, à des températures supérieures à celle de la mise en œuvre, provoquera une évolution de la structure.

10 Les propriétés mécaniques des poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) sont, par conséquent, difficilement modulables par traitement thermique.

15 La nature des groupements chimiques portés par le silicium est cependant susceptible de moduler ces propriétés. De longues chaînes peuvent, en effet, jouer le rôle de plastifiant et réduire la rigidité des matériaux associés. Ce principe trouve cependant des limites en terme de stabilité thermique du polymère car celle-ci se trouve alors affectée.

20 Le document FR-A-2 816 624 décrit des polymères de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène)s, comportant comme unité répétitive, entre autres, deux liaisons acétyléniques, au moins un atome de silicium et un espaceur inerte n'intervenant pas 25 dans les processus de réticulation. Le rôle de l'espaceur est d'augmenter la longueur des maillons inter-nœuds de réticulation pour contribuer à une plus grande mobilité au sein du réseau et ainsi à une plus grande flexibilité des matériaux durcis résultants. La 30 nature de l'espaceur permet, en outre, de moduler les propriétés mécaniques sans modifier significativement

les propriétés thermiques. Les polymères tels que définis dans ce document peuvent éventuellement comporter en bout de chaîne des fonctions acétyléniques conformément au document FR-A-2 798 662. On pourra se 5 reporter à la description du document FR-A-2 816 624 pour ce qui concerne les différentes formules qui peuvent représenter les motifs répétitifs et les polymères de ce document.

Cependant, si la capacité de déformation des 10 réseaux comprenant les polymères du document FR-A-2 816 624 se révèle nettement accrue, la stabilité thermique de ces derniers est bien souvent diminuée. D'autre part, les propriétés mécaniques des matériaux durcis correspondants sont dégradées lors de 15 traitements thermiques à des températures supérieures ou égales à 300°C.

Le document FR-A-2 836 922 décrit une composition comprenant le mélange d'au moins un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène 20 silylène) et d'au moins un composé susceptible d'exercer un effet plastifiant dans le mélange, une fois ce dernier durci.

La préparation d'un mélange spécifique, comprenant outre un polymère poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), un composé susceptible d'exercer 25 un effet plastifiant dans le mélange une fois durci conduit, à des composés, produits durcis, dont les propriétés mécaniques sont grandement améliorées, par rapport aux produits durcis séparés antérieurement à ce 30 document, tels que décrits, par exemple, dans les documents EP-B1-0 617 073 et FR-A-2 798 622, sans que

leurs propriétés thermiques, qui demeurent excellentes, ne soient affectées.

En particulier, les produits durcis préparés par traitement thermique, des compositions selon le 5 document FR-A-2 836 922 sont plus souples, plus flexibles, moins cassants que les produits durcis préparés par traitement thermique des compositions contenant un poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), et qui n'incluent pas de composé susceptible 10 d'exercer un effet plastifiant.

Le composé fondamental inclus dans le mélange de la composition de ce document, est défini comme un composé susceptible d'exercer un effet plastifiant dans le mélange, une fois que celui-ci est durci.

15 On entend, de manière générale, par composé susceptible d'exercer un effet plastifiant dans le mélange, une fois que celui-ci est durci, tout composé qui occasionne une augmentation (même minime) du caractère « plastique » du produit durci - c'est-à-dire 20 une augmentation de la déformabilité du matériau constitué par le produit durci sous contrainte - par rapport à un produit durci ne contenant pas ledit composé.

25 Cela signifie notamment que dans les produits durcis préparés à partir des compositions de ce document, le composé exerce un effet de diminution de la rigidité, de la dureté et, à contrario, d'augmentation de la souplesse de la flexibilité du produit durci par comparaison à un produit durci 30 incluant le même polymère, mais ne contenant pas ledit composé susceptible d'exercer un effet plastifiant.

Il est important de noter que, selon ce document, le composé « susceptible d'exercer un effet plastifiant » n'est pas forcément un composé, dit plastifiant, tel qu'il est couramment défini, notamment 5 dans le domaine de la plasturgie et des matières plastiques.

En effet, ce composé peut être choisi parmi de nombreux composés qui ne sont pas, de manière générale, communément définis comme étant des 10 plastifiants, mais qui, dans le cadre des compositions de ce document, sont des composés adéquats, en ce sens qu'ils exercent un effet plastifiant dans le produit durci.

Cependant, les plastifiants connus en tant 15 que tels peuvent aussi être utilisés en tant que ledit composé.

Autrement dit, comme on l'a vu plus haut, les produits durcis, préparés à partir de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) étant extrêmement durs, 20 rigides, et cassants, l'inclusion dans un tel produit d'un composé relativement plus souple que le polymère, bien que non classiquement répertorié comme « plastifiant », suffit à occasionner un accroissement de la mobilité du réseau du polymère et donc à exercer 25 un effet plastifiant.

Le composé inclus dans le mélange, bien que n'étant pas intrinsèquement un « plastifiant », joue bien, alors, dans le matériau durci final le rôle d'un « plastifiant ».

30 Le composé susceptible d'exercer un effet plastifiant dans ce document est choisi généralement

parmi les polymères et résines organiques et inorganiques.

Les polymères organiques sont choisis généralement parmi les polymères thermoplastiques et 5 les polymères thermodurcissables.

Les polymères thermoplastiques peuvent être choisis, par exemple, parmi les polymères fluorés.

Les polymères thermodurcissables peuvent être choisis, par exemple, parmi les résines époxydes, les 10 polyimides (poly(bismaléimides)), les polyisocyanates, les résines formophénoliques, les silicones ou polysiloxanes et tous les autres polymères aromatiques et/ou hétérocycliques.

De préférence, le composé susceptible 15 d'exercer un effet plastifiant tel qu'un polymère est un composé réactif, c'est-à-dire susceptible de réagir avec lui-même ou avec un autre composé susceptible d'exercer un effet plastifiant ou avec le poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène). De tels 20 composés réactifs, tels que des polymères, comprennent généralement au moins une fonction réactive, choisie parmi les fonctions acétylénique et les fonctions silanes hydrogénées.

De préférence, le composé réactif est choisi 25 parmi les polymères et résines silicones hydrogénés et/ou comprenant au moins une fonction acétylénique. Les silicones sont connues pour leur forte résistance thermique et leur forte capacité de déformation sous contrainte mécanique. On se reportera à la description 30 du document FR-A-2 836 922 pour une définition détaillée de ces polymères et résines siliconées.

La composition de ce document, c'est-à-dire la composition comprenant le mélange d'au moins un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) et d'au moins un composé susceptible d'exercer un effet plastifiant dans le mélange une fois ce dernier durci, en d'autres termes, la résine poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) « plastifiée » peut également être durcie à des températures inférieures aux températures de réticulation (thermique), sous l'action d'un catalyseur des réactions de Diels Alder et d'hydrosilylation. En particulier, les catalyseurs à base de platine, tels que H_2PtCl_6 , Pt(DVDS), Pt(DVDS), Pt(dba), où DVDS représente le divinyldisiloxane, TVTS le trivinyltrisiloxane et dba, la dibenzildène acétone ; et les complexes de métaux de transition, tels que $Rh_6(CO)_{16}$ ou $Rh_4(CO)_{12}$, $ClRh(PPh_3)$, $Ir_4(CO)_{12}$ et $Pd(dba)$ pourront être utilisés pour la catalyse des réactions d'hydrosilylation.

Les catalyseurs à base de pentachlorure de métaux de transition, tels que $TaCl_5$, $NbCl_5$ ou $MoCl_5$ seront quant à eux avantageusement utilisés pour catalyser les réactions de type Diels Alder.

La catalyse de ces réactions permet de mettre en œuvre des composés « plastifiants » de faible masse moléculaire et donc de bas point d'ébullition. Ces composés sont facilement choisis par l'homme du métier parmi les composés susceptibles d'exercer un effet plastifiant cités plus haut. Ces « plastifiants » sont avantageusement utilisés pour abaisser la viscosité du mélange avant la mise en œuvre.

Les matériaux obtenus par durcissement des compositions de ce document FR-A-2 836 922 présentent des propriétés mécaniques améliorées par rapport aux produits obtenus par durcissement de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène)s non modifiés. Les 5 capacités de déformations des réseaux ainsi durcis sont en particulier notablement améliorées.

Toutefois, les propriétés mécaniques des matériaux durcis obtenus dans ce document sont encore 10 insuffisantes notamment en ce qui concerne leur aptitude à la déformation, et elles subissent en outre un affaiblissement, une dégradation, lorsque ces matériaux sont soumis à de hautes températures.

Il existe donc un besoin pour un polymère de 15 poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) qui, tout en présentant toutes les propriétés avantageuses de ces polymères, notamment en matière de stabilité thermique, ait, en outre, des propriétés mécaniques améliorées et modulables.

Il existe encore un besoin pour des polymères 20 de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) qui donnent par traitement thermique des produits durcis dont les propriétés mécaniques soient améliorées, en particulier pour ce qui est de la déformation à la rupture, mais aussi du module 25 d'élasticité et de la contrainte à la rupture.

Ces propriétés mécaniques améliorées, doivent 30 être obtenues sans que les autres propriétés avantageuses de ces produits durcis, en particulier en matière de stabilité thermique et d'aptitude à la mise en œuvre « processabilité » ne soient affectées.

Ces propriétés mécaniques ne doivent, en outre, pas subir d'affaiblissement, de dégradation, être maintenues, lorsque le polymère ou le matériau durci est soumis à des températures élevées par exemple 5 supérieures à 300°C.

En outre, de préférence, le polymère et la composition le contenant doivent avoir une viscosité suffisamment faible pour qu'ils puissent être mis en œuvre, manipulable(s), à ces températures par exemple 10 de 100 à 120°C qui sont les températures couramment utilisées dans les techniques d'injection et d'imprégnation.

Le but de l'invention est de fournir des polymères modifiés de type poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), des compositions de ces polymères et des produits durcis préparés à partir de ces polymères, qui répondent entre autres aux besoins énumérés plus haut, qui satisfont aux exigences indiquées ci-dessus, et qui ne présentent pas les 15 inconvénients, défauts, limitations et désavantages des polymères, compositions et produits durcis de l'art antérieur tel que représenté en particulier par les documents EP-B1-0 617 073 ; FR-A-2 798 622 ; FR-A-2 816 624 ; FR-A-2 816 623 et FR-A-2 836 922.

20 Le but de l'invention est encore de fournir des polymères, compositions et produits durcis qui résolvent les problèmes de l'art antérieur.

Ce but, et d'autres encore, sont atteints, conformément à l'invention par un polymère modifié de 25 poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) susceptible d'être obtenu par addition sélective d'un

composé à unique fonction réactive sur les liaisons acétyléniques d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène).

Le polymère selon l'invention peut être 5 défini comme un polymère de poly(éthynylène-phénylène-éthynylène-silylène (« PEPES ») modifié ou encore « empoisonné ».

Les polymères selon l'invention répondent à l'ensemble des besoins énumérés plus haut, satisfont 10 les exigences et critères définis ci-dessus et résolvent les problèmes posés par les polymères de PEPES, non modifiés, de l'art antérieur.

En particulier, les polymères modifiés selon l'invention, ainsi que les produits durcis obtenus à 15 partir de ces polymères modifiés, possèdent des propriétés mécaniques améliorées, accrues, par rapport aux polymères non modifiés de l'art antérieur, tel que représenté par exemple par les documents EP-B1-0 617 073, FR-A-2 798 622, FR-A-2 816 624, 20 FR-A-2 816 623, et FR-A-2 836 922, tandis que leurs propriétés thermiques sont maintenues.

L'amélioration des propriétés mécaniques concerne notamment l'aptitude à la déformation des matériaux durcis, réticulés, qui se trouve 25 considérablement accrue.

Des polymères modifiés de poly(éthynylène-phénylène-éthynylène-silylène) selon l'invention, qui sont susceptibles d'être obtenus par addition sélective d'un composé spécifique à unique 30 fonction réactive sur les liaisons acétylénique d'un polymère de

poly(éthynylène-phénylène-éthynylène-silylène) ne sont pas décrits dans l'art antérieur.

Cette addition intervient sur un polymère de PEPES déjà préparé et non au cours du processus 5 d'élaboration de ce dernier, c'est-à-dire au cours des réactions de polymérisation conduisant au polymère. Le composé à unique fonction réactive réagit a posteriori avec le polymère de PEPES (non modifié) et n'intervient en aucune manière dans le procédé de polymérisation 10 conduisant à celui-ci.

Les inventeurs ont mis en évidence, que la plastification des polymères PEPES (non modifiés), notamment par des oligomères fonctionnalisés Si-H, telle qu'elle est décrite dans le document 15 FR-A-2 836 922, si elle permet de consommer une partie des liaisons acétyléniques, n'empêche cependant pas les réactions de Diels Alder. Ces réactions interviennent à hautes températures par exemple supérieures ou égales à 300°C et contribuent à affaiblir les propriétés des 20 réseaux durcis obtenus à partir des polymères.

Le polymère selon l'invention est préparé par addition d'une espèce réactive monofonctionnelle.

Il s'est avéré de manière surprenante que cette espèce réactive empoisonnait, permettait de 25 bloquer, de manière sélective, tout ou partie des sites actifs constitués par les liaisons acétyléniques, ces sites actifs acétyléniques sont les sites actifs qui sont nécessaires à l'un des mécanisme de réticulation des polymères, à savoir le mécanisme de Diels-Alder.

30 Plus précisément, le polymère selon l'invention est préparé en utilisant des composés

monofonctionnels dont on a pu constaté, de manière étonnante, qu'ils empoisonnaient spécifiquement, uniquement, les liaisons acétyléniques par addition sélective.

5 Cet empoisonnement peut être total ou partiel selon la quantité de composé monofonctionnel utilisé.

En outre, l'addition du composé à unique fonction réactive à un polymère de PEPES amène de manière surprenante, via la consommation des liaisons 10 acétyléniques, une inhibition des mécanismes de Diels-Alder qui interviennent lors de la réticulation, ce type de réaction n'était pas empêché par exemple par la plastification du polymère de PEPES. Il s'avère que 15 l'inhibition de ces réactions amène un contrôle de la densité de réticulation.

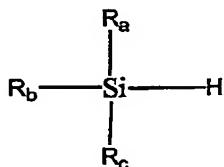
Selon l'invention, on diminue ainsi la concentration en sites réactifs et donc la densité finale de réticulation des réseaux durcis, ce qui accroît de manière étonnante l'ensemble des propriétés mécaniques et notamment l'aptitude à la déformation et 20 la contrainte à rupture des matériaux réticulés.

De plus, la densité de réticulation étant réduite, la mobilité macromoléculaire des réseaux modifiés du matériau durci et accrue et les systèmes 25 atteignent plus rapidement leur conversion maximale, ce qui limite l'évolution, la dégradation ultérieure des propriétés, notamment mécaniques, de ces réseaux, à hautes températures, par exemple supérieures à 300°C. Cette dégradation constituait un des inconvénients 30 essentiels des polymères, éventuellement avec ajout de plastifiant, de l'art antérieur.

On peut exprimer que l'invention repose sur la maîtrise de la densité de réticulation des réseaux, ainsi que sur la promotion/inhibition de certaines réactions menant à une architecture favorable du réseau 5 associée à des propriétés mécaniques améliorées.

Le composé à unique fonction réactive est avantageusement choisi parmi les composés dont la fonction réactive unique est un hydrogène, de préférence ce composé est choisi parmi les composés 10 siliciés monohydrogénés.

Ces composés siliciés monohydrogénés peuvent être choisis parmi les silanes monohydrogénés qui répondent à la formule suivante :



dans laquelle R_a , R_b et R_c , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment, un radical alkyle de 1 à 20C tel qu'un radical méthyle, un radical alcényle de 2 à 20C, ou un radical aryle de 6 à 20C tel 20 qu'un radical phényle.

Les polymères modifiés selon l'invention dans lequel le composé à unique fonction réactive est choisi parmi les silanes monohydrogénés répondant à la formule 25 donné ci-dessus, en particulier, présentent des effets surprenants. Ces effets surprenants sont notamment détaillés dans les exemples 1 et 3 fournis plus loin.

En effet, plus particulièrement pour ces polymères, les traitements appliqués liés essentiellement à leur modification par le composé à unique fonction réactive, permettent d'accroître à la 5 fois le module de Young et la déformation à la rupture du matériau durci ce qui conduit à des contraintes à la rupture sensiblement augmentées.

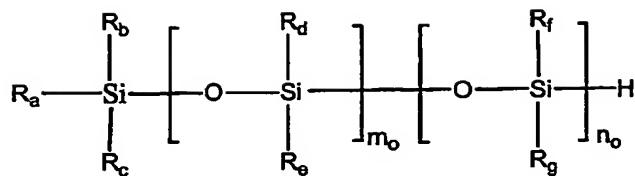
Un tel accroissement simultané, à la fois du module de Young et de la déformation à la rupture, 10 n'est jamais obtenu dans l'art antérieur où tout accroissement de l'un de ces paramètres s'accompagne d'une diminution de l'autre de ces paramètres.

Ainsi, dans l'art antérieur, un accroissement par exemple des allongements à la rupture s'accompagne 15 toujours d'une perte sur le module de Young.

Pour la première fois, selon l'invention, et en particulier pour ce qui est des produits durcis issus des polymères modifiés par les composés siliciés monohydrogénés répondant à la formule ci-dessus, les 20 deux paramètres sont simultanément améliorés, accrus.

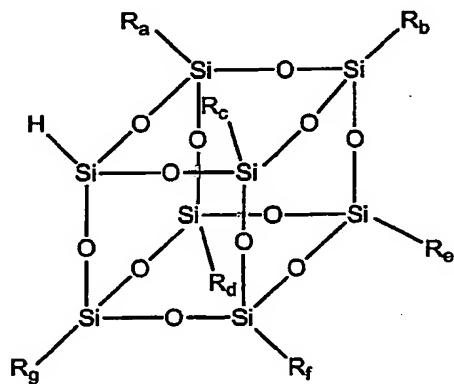
Ainsi, par exemple, le comportement des polymères et produits durcis selon l'invention est très différent de celui observé dans le document FR-A-2 636 922 où le module est sensiblement diminué lorsque 25 l'allongement à la rupture augmente sous l'effet de la plastification, ce qui conduit à une faible augmentation de la contrainte à la rupture.

Les composés siliciés/monohydrogénés peuvent aussi être choisis parmi les siloxanes monohydrogénés 30 qui répondent à la formule suivante :



5 dans laquelle R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f et R_g , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment un radical alkyle de 1 à 20C tel qu'un radical méthyle, un radical alcényle de 2 à 20C, ou un radical aryle de 6 à 20C tel qu'un radical phényle, et n_0 et m_0 représentent un entier de 0 à 1000.

10 Les composés siliciés monohydrogénés peuvent encore être choisis parmi les silsesquioxanes monohydrogénés qui répondent à la formule suivante :



15 dans laquelle R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , et R_g , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment un radical alkyle de 1 à 20C, tel qu'un radical méthyle, un radical alcényle de 2 à 20C, ou un radical aryle de 6 à 20C tel qu'un radical phényle.

20 Avantageusement, l'addition est réalisée en présence d'un catalyseur.

Ce catalyseur est généralement un catalyseur des réactions d'hydrosilylation choisi de préférence parmi les catalyseurs à base de platine, tels que H_2PtCl_6 , Pt(DVDS), Pt(TVTS), Pt(dba), où DVDS représente 5 le divinyldisiloxane, TVTS, le trivinyltrisiloxane et dba, la dibenzilidène acétone ; et les complexes de métaux de transition, tels que $Rh_6(CO)_{16}$ ou $Rh_4(CO)_{12}$, $ClRh(PPh_3)_3$, $Ir_4(CO)_{12}$ et Pd(dba).

L'addition est généralement réalisée à une 10 température de $-20^{\circ}C$ à $200^{\circ}C$, de préférence de 30 à $150^{\circ}C$, en fonction de la viscosité et de la réactivité des polymères à modifier.

La structure et la quantité du composé à 15 unique fonction (composé, agent empoisonneur) utilisé permettent de moduler la nature et les propriétés notamment mécaniques des réseaux durcis obtenus à partir des polymères modifiés selon l'invention. Les exemples donnés dans ce qui suit, notamment l'exemple 3, démontrent les améliorations des propriétés mécaniques obtenues, par exemple en flexion 3 points, 20 sur des matériaux réticulés 2 heures à $300^{\circ}C$.

Le composé représente généralement de 0,1 à 25 75 %, de préférence de 1 à 50 %, de préférence encore de 10 à 40 % en masse, de la masse du polymère modifié, c'est-à-dire que le taux d'empoisonnement est compris généralement entre 0,1 et 100 %, et de préférence entre 10 et 50 %, en fonction des natures des polymères et des agents empoisonneurs.

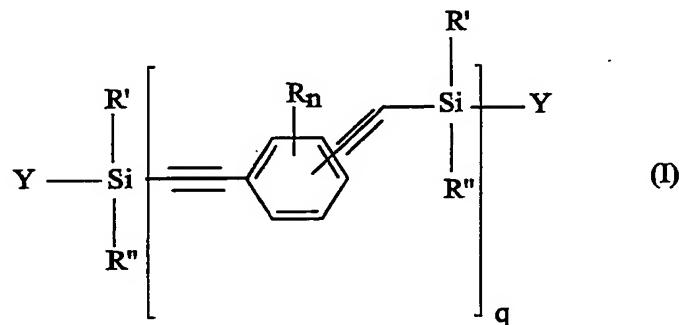
Avantageusement, l'addition est réalisée sous 30 atmosphère de gaz inerte tel que de l'argon.

Le polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) (« PEPES ») qui est soumis à l'addition, c'est-à-dire le polymère avant addition, le polymère non modifiée, n'est pas particulièrement limité, il peut s'agir de tout polymère de ce type connu, en particulier il peut s'agir des poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) décrits dans les documents EP-B1-0 617 073, FR-A-2 798 662, FR-A-2 816 624, FR-A-2 816 623 et FR-A-2 836 922, dont les parties pertinentes relatives à ces polymères sont inclus dans la présente.

Le polymère pourra ainsi, selon une première forme de réalisation de l'invention, répondre à la formule (I) suivante :

15

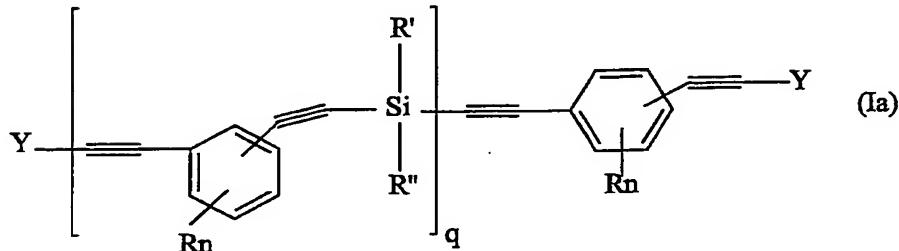
20



ou à la formule (Ia) suivante :

25

30



dans lesquelles le groupe phénylène du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p ; R représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié) ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ($-Si_2H_5$), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 et q est un

nombre entier de 1 à 1 000, par exemple de 1 à 40 ; R' et R'' identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R' et R'' pouvant être remplacés par des atomes d'halogène, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour R ; et Y représente un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne.

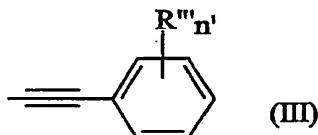
Les polymères selon cette forme de réalisation de l'invention, qui sont les polymères décrits dans le document FR-A-2 798 662, ont une structure sensiblement analogue à celle des polymères du document EP-B1-0 617 073 à l'exception fondamentale, toutefois, de la présence en bout de chaîne des groupes Y issus d'un agent limiteur de chaîne.

Cette différence structurale n'a que très peu d'influence sur les propriétés avantageuses de ces polymères en particulier les propriétés de stabilité thermique du polymère qui ne sont quasiment pas affectées. Par contre, la présence en bout de chaîne de

ce groupe a précisément pour effet que le polymère de formule (I) ou (Ia) a une longueur et donc une masse moléculaire déterminées, parfaitement définies.

Par conséquent, ce polymère (I) ou (Ia) a également des propriétés rhéologiques parfaitement définies et modulables.

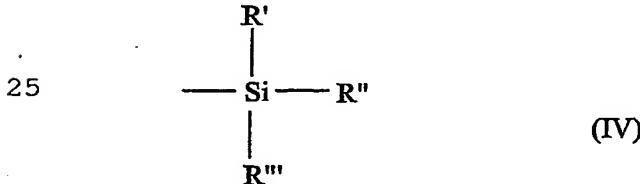
La nature du groupe Y dépend de la nature de l'agent limiteur de chaîne dont il est issu, Y pourra, dans le cas des polymères de formule (I), représenter 10 un groupe de formule (III) :



15

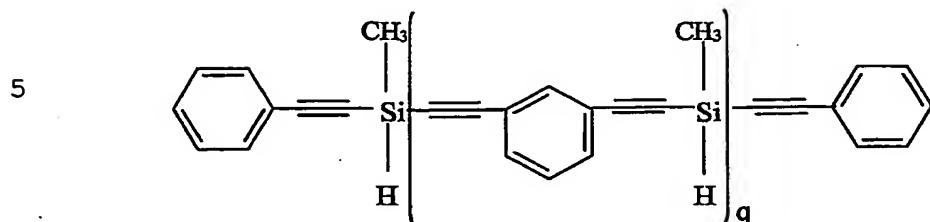
dans laquelle R''' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier.

20 Ou alors Y pourra, dans le cas des polymères de formule (Ia), représenter un groupe de formule (IV) :



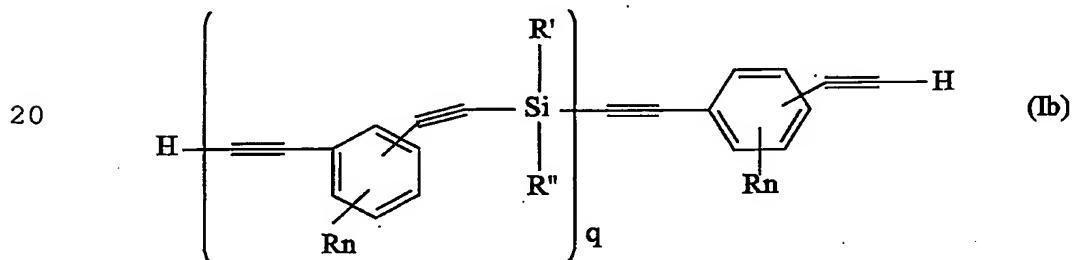
30 dans laquelle R', R'' et R''' qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée ci-dessus.

Un polymère particulièrement préféré de formule (I) répond à la formule suivante :



10 où q est un nombre entier de 1 à 1 000, par exemple de 1 à 40.

D'autres polymères qui peuvent être utilisés dans l'invention sont les polymères de masse moléculaire déterminée, susceptibles d'être obtenus par 15 hydrolyse des polymères de formule (Ia) et répondant à la formule (Ib) suivante :



25 dans laquelle R, R', R'', n et q ont la signification déjà donnée ci-dessus.

La masse moléculaire des polymères (I), (Ia) et (Ib) selon ce mode de réalisation de l'invention est parfaitement définie et la longueur du polymère et donc 30 sa masse moléculaire peut être facilement contrôlée par des ajouts dosés de limiteur de chaîne dans le mélange

réactionnel se reflétant par des proportions variables de groupe Y dans le polymère.

Ainsi, selon le premier mode de réalisation de l'invention le rapport molaire des groupes Y de bout de chaîne aux motifs répétitifs éthynylène phénylène éthynylène silylène est-il généralement de 0,002 à 2. 5 De préférence, ce rapport est de 0,1 à 1.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polymères (I), (Ia) et (Ib) selon ce premier mode de 10 réalisation de l'invention, qui est parfaitement définie, est généralement de 400 à 10 000, de préférence de 400 à 5000 et la masse moléculaire moyenne en poids est de 600 à 20 000, de préférence de 600 à 10 000.

15 Selon une deuxième forme de réalisation de l'invention, le polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) avant modification peut être un polymère comprenant au moins un motif répétitif, ledit motif répétitif comprenant deux liaisons acétyléniques, 20 au moins un atome de silicium, et au moins un groupe espaceur inerte.

Avantageusement, ledit polymère comporte, en outre, en bout de chaîne, des groupes (Y) issus d'un agent limiteur de chaîne.

25 Par groupe espaceur inerte, on entend généralement un groupe qui n'intervient pas, qui ne réagit pas lors d'une réticulation.

Le motif répétitif de ce polymère peut être répété n_3 fois avec n_3 étant un nombre entier, par 30 exemple de 2 à 1000 ou encore de 2 à 100.

De manière fondamentale, le polymère, dans cette forme de réalisation de l'invention, comprend au moins un motif répétitif comprenant au moins un groupe espaceur qui n'intervient pas dans un processus de 5 réticulation, auquel peut être soumis, ultérieurement, le polymère.

Le rôle de l'espaceur est notamment de constituer un maillon internoeud de réticulation suffisamment important pour permettre les mouvements au 10 sein du réseau.

En d'autres termes, le ou les groupe(s) espaceur(s) a(ont) pour fonction d'écarter spatialement les triple liaisons du polymère, que ces triple liaisons appartiennent à un même motif répétitif ou à 15 deux motifs répétitifs différents, consécutifs. L'écartement entre deux triple liaisons ou fonctions acétyléniques, assuré par le groupe espaceur, est généralement constitué de molécules linéaires et/ou de plusieurs noyaux aromatiques liés, éventuellement 20 séparés par des liaisons simples.

Le groupe espaceur, défini ci-dessus, peut être facilement choisi par l'homme du métier.

Le choix de la nature du groupe espaceur permet, en outre, de moduler les propriétés mécaniques 25 des polymères, sans modifier significativement les propriétés thermiques.

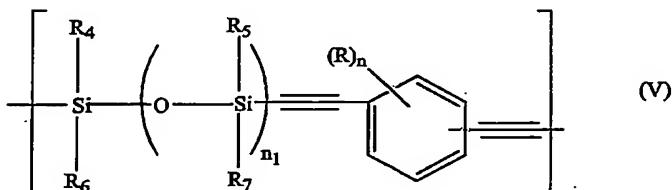
Le ou les groupes espaceurs pourra(pourront), par exemple, être choisi(s) parmi les groupes comprenant plusieurs noyaux aromatiques liés par au 30 moins une liaison covalente et/ou au moins un groupe

divalent, les groupes polysiloxane, les groupes polysilane, etc..

Lorsqu'il y a plusieurs groupes espaces, ils sont, de préférence, au nombre de deux et ils 5 peuvent être identiques, ou choisis parmi toutes les combinaisons possibles de deux ou plus des groupes cités ci-dessus.

En fonction du groupe espaceur choisi, le motif répétitif du polymère, selon le deuxième mode de 10 réalisation de la composition de l'invention, pourra ainsi répondre à plusieurs formules.

Le polymère, selon cette deuxième forme de réalisation de l'invention, pourra être un polymère comprenant un motif répétitif de formule (V) :



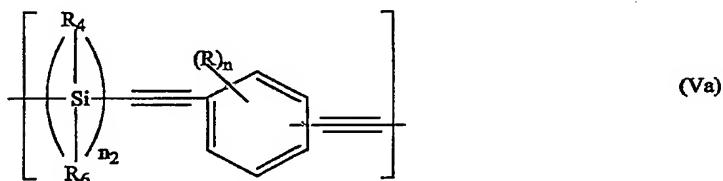
15

dans laquelle le groupe phényle du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p ; R représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe 25

phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié) ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ($-Si_2H_5$), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; R₄, R₅, R₆, R₇, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R₄, R₅, R₆ et R₇ pouvant être remplacés

par des atomes d'halogènes, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de 5 ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour R, n est un nombre entier de 1 à 4, et n_1 est un nombre entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 4, ce motif répétitif est généralement répété n_3 fois avec n_3 étant un nombre entier, par exemple de 2 à 1000 ou encore de 2 à 100.

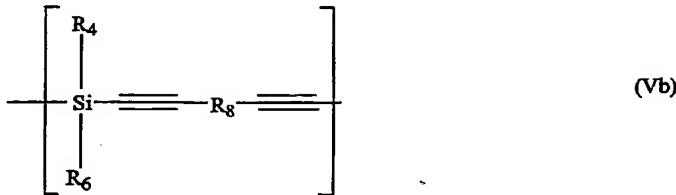
10 Ou bien le polymère, selon le deuxième mode de réalisation de l'invention, pourra être un polymère comprenant un motif répétitif de formule :



15 dans laquelle le groupe phényle peut être dans la forme o, m ou p et R, R₄, R₆ et n ont la signification déjà donnée ci-dessus et n₂ est un nombre entier de 2 à 10.

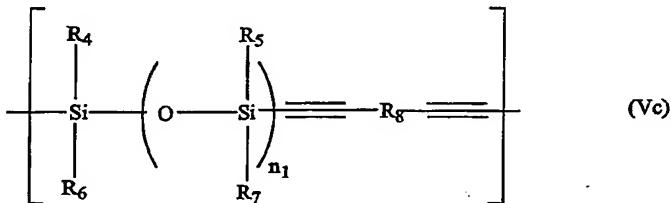
20 Ce motif répétitif est généralement répété n₃ fois, avec n₃ étant un nombre entier, par exemple de 2 à 1000.

25 Ou bien le polymère, selon ce deuxième mode de réalisation de la composition de l'invention, pourra être un polymère comprenant un motif répétitif de formule :



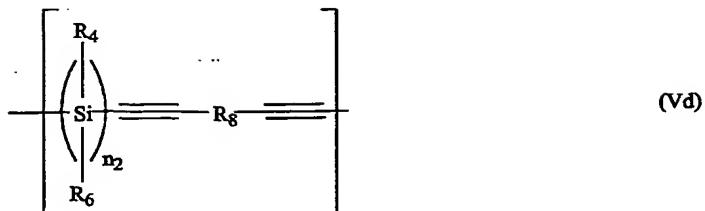
5 dans laquelle R_4 et R_6 ont la signification déjà donnée ci-dessus, et R_8 représente un groupe comprenant au moins deux noyaux aromatiques comprenant, par exemple de 6 à 20 C, liés par au moins une liaison covalente et/ou au moins un groupe divalent, ce motif répétitif est généralement répété n_3 fois, avec n_3 , tel que défini plus haut.

10 Ou bien le polymère, selon ce deuxième mode de réalisation de l'invention, pourra être un polymère comprenant un motif répétitif de formule :



15 dans laquelle R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 et n_1 ont la signification déjà donnée ci-dessus, ce motif répétitif pouvant de même être répété n_3 fois.

Enfin, le polymère, selon ce deuxième mode de réalisation de l'invention, pourra être un polymère comportant un motif répétitif de formule :

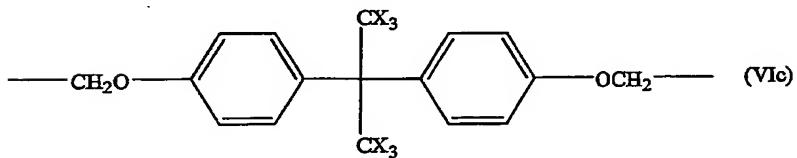
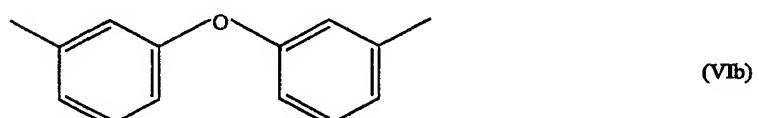
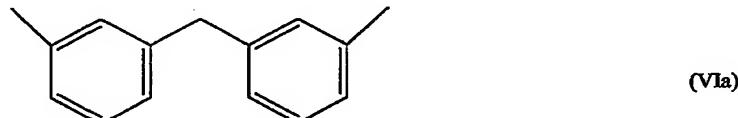


dans laquelle R_4 , R_6 , R_8 et n_2 ont la signification déjà donnée ci-dessus, ce motif pouvant être répété n_3 fois.

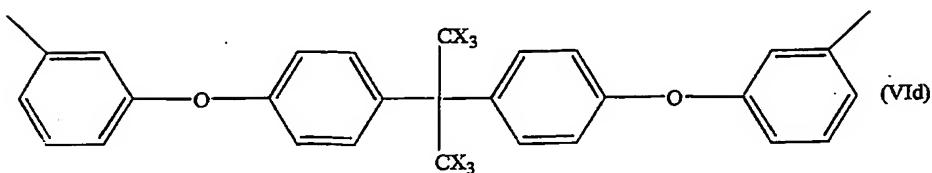
En particulier, dans les formules (III), (IV) 5 et (V) ci-dessus, R_8 représente un groupe comprenant au moins deux noyaux aromatiques séparés par au moins une liaison covalente et/ou un groupe divalent.

Le groupe R_8 peut, par exemple, être choisi parmi les groupes suivants :

10



15



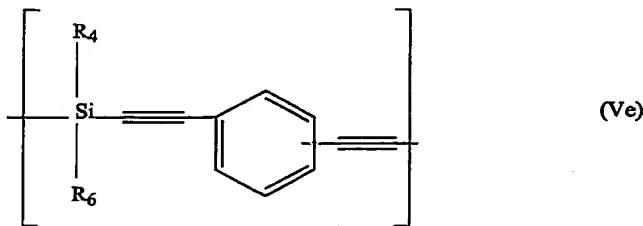
où X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène (F, Cl, Br, ou I).

Ou bien, le polymère selon ce deuxième mode de réalisation de l'invention pourra comprendre plusieurs motifs différents répétitifs, comprenant au moins un groupe espaceur inerte.

Lesdits motifs répétitifs sont choisis, de préférence, parmi les motifs répétitifs des formules (V), (Va), (Vb), (Vc) et (Vd), déjà décrits plus haut.

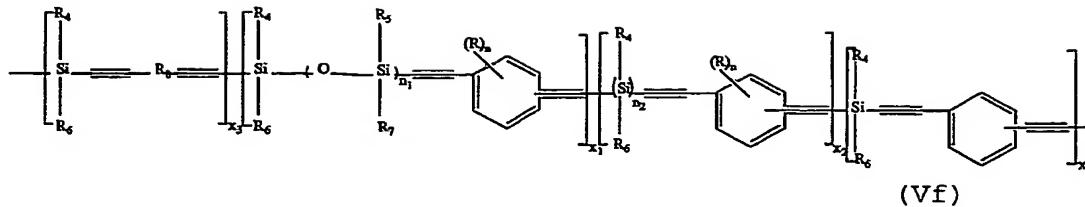
Lesdits motifs répétitifs sont répétés respectivement x_1 , x_2 , x_3 , x_4 et x_5 fois, où x_1 , x_2 , x_3 , x_4 et x_5 représentent généralement des nombres entiers de 0 à 100 000, à la condition que au moins deux parmi x_1 , x_2 , x_3 , x_4 et x_5 soient différents de 0.

Ce polymère à plusieurs motifs répétitifs différents peut éventuellement comprendre, en outre, un ou plusieurs motifs répétitifs ne comprenant pas de groupe espaceur inerte, tel qu'un motif de formule (Ve) :



Ce motif est généralement répété x_6 fois, avec x_6 représentant un nombre entier de 0 à 100 000.

Un polymère préféré répond, par exemple, à la formule :



où x_1 , x_2 , x_3 , x_6 sont tels que définis ci-dessus, à la condition que deux parmi x_1 , x_2 et x_3 soient différents de 0.

Les polymères initiaux, non modifiés selon ce deuxième mode de réalisation de l'invention comportent, avantageusement en bout de chaîne, des groupes (terminaux) (Y) issus d'un agent limiteur de chaîne, ce qui permet de maîtriser, de moduler leur longueur, leur masse moléculaire, et donc leur viscosité.

La nature du groupe Y limiteur de chaîne éventuel dépend de la nature de l'agent limiteur de chaîne dont il est issu, Y pourra répondre à la formule (III) ou (IV) donnée plus haut.

La masse moléculaire des polymères, selon l'invention, est - du fait qu'ils comportent un groupe limiteur de chaîne - parfaitement définie, et la longueur du polymère et donc sa masse moléculaire peut être facilement contrôlée par des ajouts dosés de limiteur de chaîne dans le mélange réactionnel se reflétant par des proportions variables de groupe limiteur de chaîne Y dans le polymère.

Ainsi, le rapport molaire des groupes Y, limiteurs de chaîne, de bout de chaîne aux motifs répétitifs de type éthynylène phénylène éthynylène silylène est-il généralement de 0,002 à 2. De préférence, ce rapport est de 0,1 à 1.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polymères, mis en œuvre dans ce deuxième mode de réalisation l'invention, est généralement de 400 à 100 000, et la masse moléculaire moyenne en poids est 5 500 à 1 000 000.

La masse moléculaire moyenne en nombre des polymères, dans ce mode de réalisation, est avantageusement, du fait qu'ils comportent de préférence un groupe limiteur de chaîne, parfaitement 10 définie, et est généralement de 400 à 10 000 et la masse moléculaire moyenne en poids est de 600 à 20 000.

Ces masses sont déterminées par chromatographie par perméation de gel (GPC) à partir d'un étalonnage polystyrène.

15 Grâce au fait que le polymère non modifié, dans ce deuxième mode de réalisation, a avantageusement des groupes limiteurs de chaîne, la maîtrise de la masse moléculaire des polymères qui se situe généralement dans la gamme précitée ci-dessus, permet 20 de maîtriser parfaitement la viscosité des polymères.

Ainsi, les viscosités des polymères modifiés, mis en œuvre dans ce deuxième mode de l'invention, se situent dans une gamme de valeurs de 0,1 à 1000 mPa.s, pour des températures allant de 20 à 160°C, à 25 l'intérieur de la gamme de masses mentionnée ci-dessus.

La viscosité dépend aussi de la nature des groupements portés par les cycles aromatiques et le silicium. Ces viscosités sont totalement compatibles avec les techniques classiques de préparation des 30 composites.

Il est ainsi possible de modifier à volonté en fonction des contraintes technologiques de mise en œuvre du composite, la viscosité du polymère.

La viscosité est par ailleurs liée à la 5 température de transition vitreuse (Tg). La température de transition vitreuse des polymères, selon l'invention, sera donc généralement de -150 à +100°C et plus avantageusement comprise entre -100 et +20°C.

Les poly(éthynylène phénylène éthynylène 10 silylène) mis en œuvre en tant que produits de départ, dans l'invention peuvent être préparés par tous les procédés connus pour la préparation de ces polymères, par exemple les procédés décrits dans les documents EP-B1-0 617 073 et FR-A-2 798 662.

15 En particulier, les polymères (I) et (Ia) peuvent être préparés par le procédé du document FR-A-2 798 662 et les polymères à groupe espaceur inerte peuvent être préparés par les procédés analogues à ceux des documents EP-B1-0 617 073, et FR-A-2 798 662 20 s'ils comportent des groupes limiteurs de chaîne.

On pourra se reporter à ces documents et aux autres documents de l'art antérieur cités plus haut pour obtenir une description détaillée de ces procédés.

25 L'invention concerne en outre un procédé de préparation d'un polymère de PEPES modifié tel qu'il a été décrit ci-dessus, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

30 a) - on introduit un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) (PEPES) dans un réacteur ;

b) - on ajoute un composé à unique fonction réactive audit PEPES ;

c) - on mélange de manière homogène ledit PEPES et ledit composé ;

5 un catalyseur pouvant être éventuellement ajouté dans le réacteur soit lors de l'étape b), sous la forme d'un mélange du catalyseur et du composé à unique fonction réactive, (il est alors clair que dans l'étape c) on mélange de manière homogène ledit PEPES et ledit 10 mélange de composé et de catalyseur) ; soit à l'issue de l'étape c) ;

15 d) - on laisse le composé, le PEPES, et éventuellement le catalyseur en contact jusqu'à ce que l'addition sélective du composé à unique fonction réactive sur les liaisons acétyléniques du polymère PEPES soit complète ;

20 e) - on récupère le polymère modifié ainsi formé.

Par « complète », on entend que quelle que soit la quantité de composé à unique fonction réactive, celui-ci est entièrement consommé, a entièrement réagi. Le terme « complète » n'induit pas forcément une consommation totale des liaisons acétyléniques.

25 Le composé à fonction réactive unique a déjà été décrit plus haut.

30 Avantageusement, on ajoute un catalyseur dans le réacteur, soit lors de l'étape b) sous la forme d'un mélange du catalyseur et du composé à unique fonction réactive, soit au mélange du PEPES et du composé, à l'issue de l'étape c).

Si l'on utilise un catalyseur, il est préférable de l'introduire dans le réacteur lors de l'étape b) en mélange avec le composé à unique fonction réactive, car, en agissant ainsi, on assure que la réaction soit plus homogène, plus progressive, et qu'il ne se produise pas de « points chauds », de ce fait la qualité du matériau final obtenu est nettement meilleure qu'en introduisant le catalyseur seul à l'issue de l'étape c), non mélangé avec le composé.

10 Ce catalyseur est généralement choisi parmi les composés déjà énumérés plus haut.

15 Le polymère de poly(éthynylène-phénylène-éthynylène-silylène) (PEPES) de l'étape a) (polymère non modifié, avant addition) est généralement choisi parmi les polymères déjà mentionnés dans ce qui précède.

Les étapes b) à c) et d) du procédé sont généralement réalisés sous agitation.

20 Le procédé est généralement réalisé à une température de -20 à 200°C.

Par exemple, lors de l'étape a), on pourra chauffer le réacteur tel qu'un ballon à une température de 30 à 140°C pour abaisser la viscosité du polymère à modifier. L'étape de mélange et d'homogénéisation peut 25 être réalisée à température ambiante, mais si elle s'avère difficile, on peut chauffer à une température de 30 à 140°C pour faciliter le mélange. On attend généralement ensuite que le système revienne à température ambiante avant d'ajouter le catalyseur. 30 L'étape c) de mise en contact est généralement réalisée avec chauffage par exemple à une température de 30 à

140°C. On laisse généralement revenir à la température ambiante pour procéder à la récupération du polymère modifié formé.

Le procédé, de préférence l'ensemble du procédé, est généralement réalisé sous une atmosphère de gaz inerte tel que de l'argon, en particulier l'étape d).

La durée de la mise en contact du PEPES, du composé monofonctionnel et du catalyseur éventuel dans l'étape d) est généralement de 0,1 à 24 heures, de préférence de 0,5 à 8 heures, de préférence encore de 2 à 6 heures, cette mise en contact étant réalisée de préférence sous atmosphère inerte, avec chauffage et sous agitation.

Le polymère modifié est récupéré par séparation du milieu réactionnel par tout procédé de séparation adéquate, par exemple par filtration.

L'invention concerne également une composition comprenant un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), un composé à unique fonction réactive et éventuellement un catalyseur.

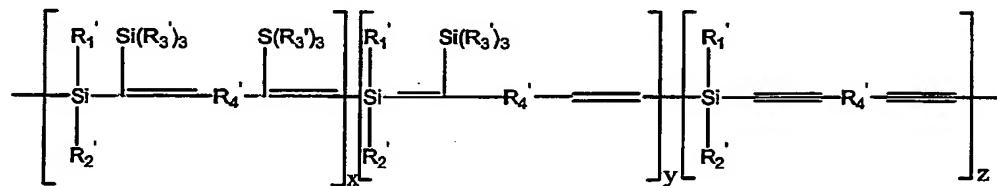
Le composé à fonction réactive unique, le polymère et le catalyseur éventuellement inclus dans cette composition sont tels que définis plus haut.

La composition comprend généralement en masse : de 1 à 99 % de polymère PEPES, de 1 à 50 % en masse de composé à unique fonction réactive, et éventuellement de 0 à 1 % en masse de catalyseur.

Les polymères modifiés « empoisonnés » selon l'invention ont une structure qu'il n'est pas toujours possible de définir sans ambiguïté par une formule,

c'est la raison pour laquelle ils ont été définis ci-dessus, comme « étant susceptible d'être préparé » par addition sélective d'un composé monofonctionnel sur un polymère de PEPES.

5 Toutefois, des polymères modifiés, « empoisonnés » selon l'invention, peuvent être représentés par la formule suivante :

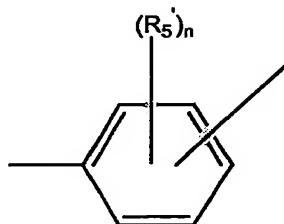


(VII)

10 dans laquelle R_1' et R_2' identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un 15 groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, 20 un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R_1' et R_2' pouvant être remplacés par des atomes d'halogène, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des 25 groupes silanyles ;

R_3' représente un radical alkyle de 1 à 20C tel qu'un radical méthyle, un radical alcényle de 10 à 20C, ou un radical aryle de 6 à 20C tel qu'un radical phényle ; et

5 R_4' représente :

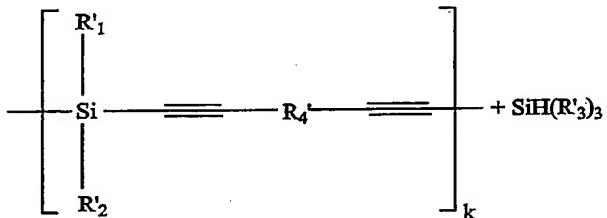


où le groupe phénylène peut être dans la forme 0, m ou 10 p et où R_5' représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un 15 groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou 20 ramifié) ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexènyle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué 25 par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe

silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ($-Si_2H_5$), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone 5 de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino 10 substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 ; ou R_4' représente un groupe ayant au moins deux noyaux aromatiques comprenant par exemple de 6 à 20C, liés par au moins une liaison covalente et/ou au moins un groupe 15 divalent ; et x et y et z représentent respectivement des entiers compris entre 0 et 1 000.

Le polymère modifié, empoisonné, selon l'invention décrit par la formule ci-dessus est le polymère issu de la réaction (addition) suivante :

20



où k est un entier de 0 à 1 000.

Des formules analogues pourraient être 25 éventuellement déduites pour les polymères modifiés issus de la réaction des divers polymères de PEPES

énumérés ci-dessus avec les différents composés à unique fonction réactive.

L'invention a également trait à de nouveaux polymères de

5 poly(éthylène-phénylène-éthynylène-silylène) qui permettent intrinsèquement, de par leur structure macromoléculaire de contrôler la contribution du mécanisme de Diels-Alder à la formation du réseau final du produit, matériau durci, et donc la densité de 10 réticulation dudit produit, matériau, durci et par voie de conséquence les propriétés et notamment des propriétés mécaniques du matériau. Ces nouveaux polymères sont dénommés polymères « auto-empoisonnés » pour les différencier des polymères « empoisonnés », 15 modifiés, décrits plus hauts.

Ces nouveaux polymères « auto-empoisonnés » dérivés de PEPES sont conçus pour ne pas permettre, du fait même de leur structure, la réaction de Diels-Alder.

20 Ces nouveaux polymères dits « auto-empoisonnés » sont basés sur le même concept inventif que les polymères modifiés décrits plus haut, à savoir fondamentalement le contrôle, l'interdiction, la suppression des réactions de Diels-Alder lors de la 25 réticulation des polymères.

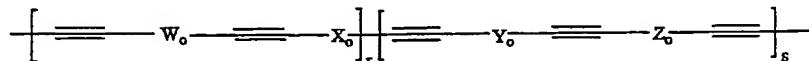
Ces nouveaux polymères auto-empoisonnés apportent donc aux problèmes posés par les polymères de l'art antérieur une solution de même nature basée sur des mêmes principes, que les polymères modifiés décrits 30 plus haut.

L'interdiction des réactions de Diels-Alder peut se faire au moyen de l'addition sélective de composés monofonctionnels sur des PEPES comme dans le cas des polymères modifiés selon l'invention décrits 5 plus haut, mais elle peut être aussi réalisée au moyen de motifs structuraux déjà présents dans le polymère, qui font partie de manière inhérente de sa structure initiale, de sa structure de base ; ces motifs structuraux résultant directement de la réaction de 10 polymérisation, et n'étant pas issus de modifications structurales postérieures à la polymérisation et de l'action par exemple d'un agent réactif monofonctionnel sur un polymère déjà synthétisé.

Dans ces nouveaux polymères auto-empoisonnés, 15 on pourra donc empêcher la réaction de Diels-Alder intrinsèquement dans leur structure macromoléculaire (structure à l'issue directement de la polymérisation sans autre modification), par exemple en éloignant les liaisons acétyléniques du noyau aromatique, en 20 fonctionnant ce dernier (par substitution des protons), ou encore en remplaçant le noyau aromatique par un hétérocycle.

Ces nouveaux polymères « auto-empoisonnés » peuvent être représentés par la formule suivante :

25

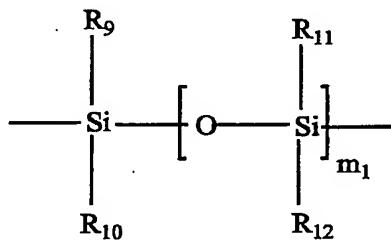


dans laquelle :

- r et s sont des nombres entiers de 1 à 30 1 000 ;

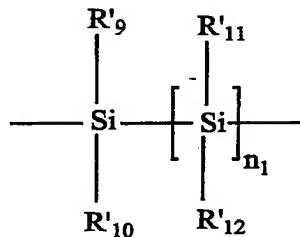
- x_0 et z_0 identiques ou différents représentent chacun indépendamment un groupe α_1 , un groupe α_2 ou une combinaison de ces groupes :

5 . où α_1 représente :



. α_2 représente :

10



dans lesquelles :

15 . m_1 et n_1 sont des entiers généralement compris entre 1 et 1 000, de préférence entre 1 et 10 ;

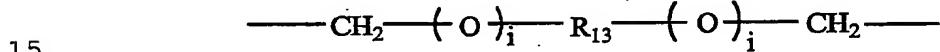
20 . R_9 , R_{11} , R_{12} , R'_9 , R'_{10} , R'_{11} et R'_{12} identiques ou différents représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les atomes

d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} et R'_9 , R'_{10} , R'_{11} , R'_{12} pouvant être partiellement ou totalement remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alcoxy, des groupes phénoxy, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles ;

W_o et Y_o identiques ou différents représentent chacun indépendamment un groupe B₁, un groupe B₂, un groupe B₃, ou une combinaison de ces groupes B₁, B₂ et B₃.

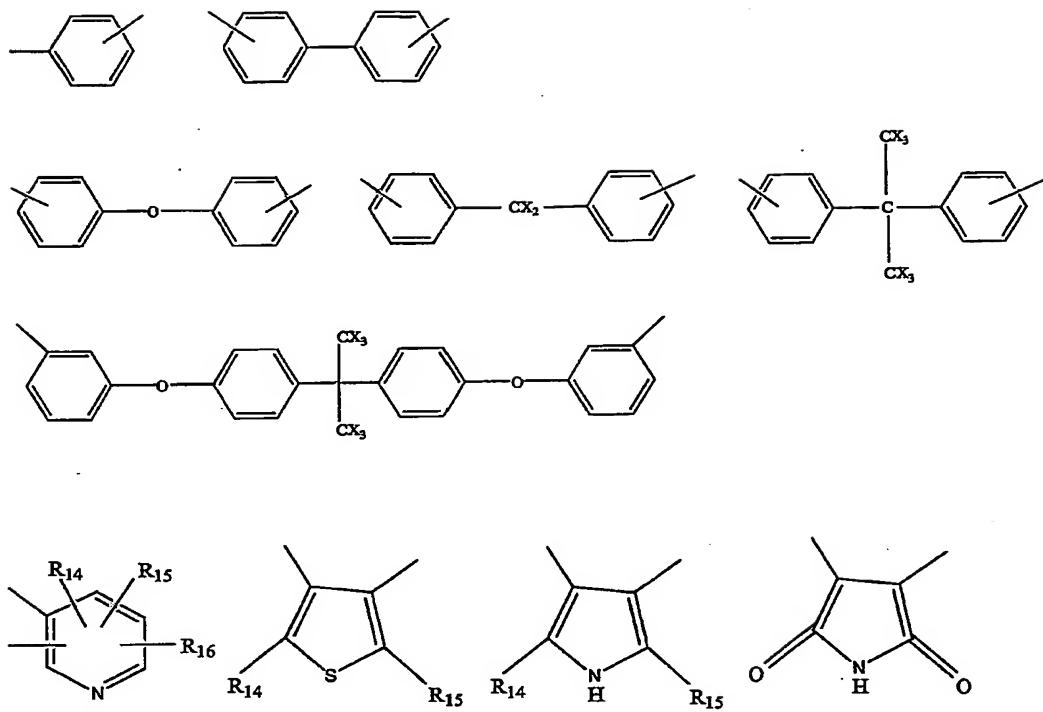
Ainsi si l'on choisit d'éloigner les liaisons acétyléniques ;

W_o et Y_o peuvent représenter un groupe de formule B₁ :



- où i est un nombre entier égal à 0 ou 1 et le groupement R₁₃ représente tout groupe chimique divalent comprenant 1 ou plusieurs cycles, noyaux aromatiques ou hétérocycles.

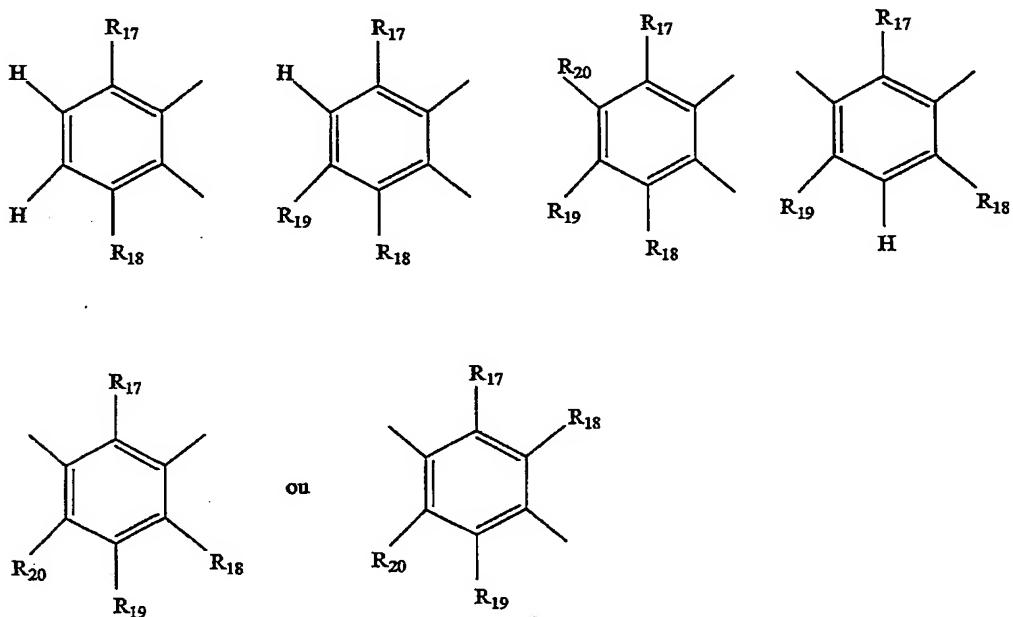
20 Des exemples de structures pouvant représenter le groupement R₁₃ sont les suivantes :



5 dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène ou un halogène (F, Cl, Br ou I) ;
et où R₁₄, R₁₅, R₁₆ identiques ou différents ont la même signification que R₉ et représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R₁₄, R₁₅ et R₁₆ 10 pouvant être partiellement ou totalement remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alcoxy, des groupes phénoxy, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles ;
15

- ou W_o et Y_o peuvent représenter un groupe B_2 ; si l'on opte pour la stratégie d'inhibition du mécanisme de Diels-Alder par fonctionnalisation du cycle aromatique, B_2 représente :

5



- où R_{17} , R_{18} , R_{19} et R_{20} identiques ou
différents représentent chacun indépendamment un atome
10 d'halogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de
carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de
carbone, un groupe phénoxy ayant de 6 à 20 atomes de
carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de
carbone, un groupe amino substitué ayant de 2 à 20
15 atomes de carbone ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10
atomes de carbone, les atomes d'hydrogène liés aux
atomes de carbone des substituants R_{17} , R_{18} , R_{19} et R_{20}
pouvant être totalement ou partiellement remplacés par
des atomes d'halogènes, des groupes alcoxy, des groupes

phénoxy, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles ;

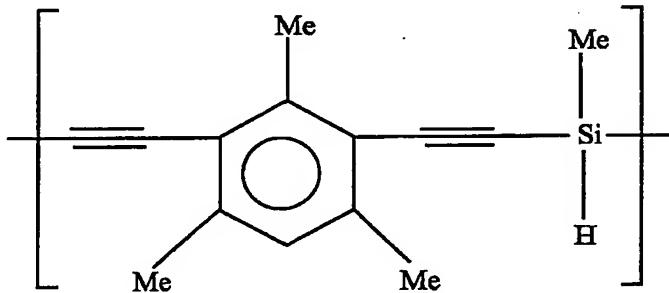
- ou encore W_0 et Y_0 peuvent représenter un groupe B_3 choisi parmi les hétérocycles divalents.

5 Des exemples de ces hétérocycles ont déjà été donnés plus haut dans le cadre de la définition du groupe R_{13} de B_1 .

10 On peut associer plusieurs stratégies dans un même polymère en choisissant W_0 et Y_0 parmi différents groupes B_1 , B_2 et B_3 .

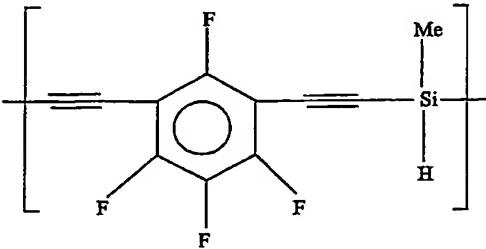
Un polymère « auto-empoisonné » particulièrement intéressant est le poly(éthynylène-mésitylène-éthynylène-silylène) dont le motif répétitif répond à la formule :

15

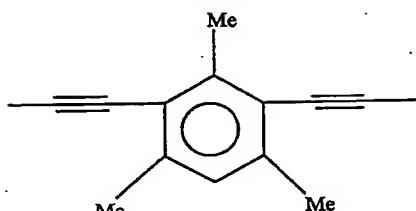


ou le polyéthynylène-tétrafluorophénylène-éthynylène-silylène) dont le motif répétitif répond à la formule :

20

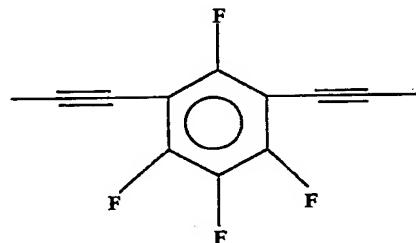


Ces polymères sont obtenus respectivement à partir du 1-3-diéthynylmésitylène :



5

et du 1,3-diéthynyl 2-4-5-6-tétrafluorobenzène :



10

Ces polymères auto-empoisonnés peuvent être préparés par des procédés de préparation connus des polymères de ce type décrits dans les documents de l'art antérieur décrits plus haut en choisissant de manière adéquate les composés de départ pour obtenir les groupes W_0 , X_0 , Y_0 , Z_0 spécifiques rentrant dans la structure de ces polymères durcis. Il est toutefois à noter que, généralement, ces polymères « auto-empoisonnés » sont préparés sans avoir recours à un catalyseur, ce qui permet un contrôle de leur structure.

L'invention concerne également le produit durci susceptible d'être obtenu par traitement

thermique à une température généralement de 50 à 500°C des polymères modifiés, empoisonnés, ou des nouveaux polymères « auto-empoisonnés » selon l'invention, décrits plus haut, éventuellement en présence d'un 5 catalyseur, tel qu'un catalyseur des réactions de Diels-Alder et/ou d'hydrosylation.

Les polymères « auto-empoisonnés » selon l'invention peuvent avantageusement être durci sans catalyseur. C'est l'un des avantages des polymères 10 auto-empoisonnés selon l'invention que de mettre en œuvre généralement un système non catalysé pour leur durcissement. L'absence de catalyseur assure une plus grande facilité de mise en œuvre et un stockage plus aisément préalablement au durcissement ; il est possible 15 pour l'utilisateur de mieux contrôler la réaction de durcissement, grâce à l'absence de catalyseur.

Autrement dit, les polymères « auto-empoisonnés » selon l'invention présentent plusieurs avantages notables dans le cadre aussi bien 20 de leur synthèse que de leur durcissement, par rapport aux polymères modifiés selon l'invention ; en effet, leur synthèse sans catalyseur est mieux contrôlée, leur structure assure un meilleur contrôle du taux d'empoisonnement et l'absence de catalyseur lors du 25 durcissement permet également un meilleur contrôle de celui-ci et une mise en œuvre facile par l'utilisateur.

Enfin, l'invention a également trait à une matrice pour composite comprenant le polymère modifié ou le nouveau polymère auto-empoisonné décrit plus 30 haut.

Les produits durcis préparés par traitement thermique des polymères modifiés, empoisonnés ou des nouveaux polymères auto-empoisonnés, selon l'invention, sont par exemple produits en faisant fondre le polymère 5 en le portant généralement à une température de 30 à 200°C.

Puis, on met le polymère fondu sous la forme voulue, par exemple en coulant le polymère fondu dans un moule à la forme désirée.

10 On procède ensuite à un dégazage du polymère coulé dans le moule, sous vide, par exemple à de 0,1 à 10 mbar pendant une durée par exemple de 10 min. à 6 h, et à une température de 30 à 200°C.

15 A l'issue du dégazage, on revient à la pression atmosphérique en conservant généralement la même température et on effectue la réticulation proprement dite en chauffant le moule et le polymère dans une atmosphère gazeuse, par exemple dans une atmosphère gazeuse d'air, d'azote ou de gaz inerte tel 20 que l'argon ou l'hélium.

La température du traitement va en général de 50 à 500°C, de préférence de 100 à 400°C et de préférence encore de 150 à 350°C, et le chauffage est réalisé généralement pendant une durée d'une minute à 25 100 heures, de préférence de 2 à 12 heures.

Du fait de la structure analogue des polymères, selon l'invention, et des polymères du document EP-B1-0 617 073, leur procédé de durcissement est sensiblement identique et l'on pourra se reporter à 30 ce document page 17, ainsi qu'au document FR-A-2 798 622, pour plus de détails.

La nature et la structure des matériaux ou produits durcis obtenus dépendent du ou des polymères de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) modifiés (« empoisonnés ») ou auto-empoisonnés 5 utilisés. Le traitement de réticulation peut comprendre un certain nombre d'étapes consistant en une succession de montées en température depuis une température de départ qui est généralement la température à laquelle s'est effectuée le dégazage jusqu'à une température 10 finale qui est la température de réticulation. Des paliers de température sont observés après chaque montée en température et un palier final est observé à la température de réticulation qui est par exemple de 250 à 450°C et qui est maintenue pendant 1 (ou 2) à 12 15 heures.

Après le palier final, on redescend généralement en température progressivement jusqu'à la température ambiante, à raison par exemple de 0,1 à 5°C/minute.

20 Un cycle typique de réticulation peut être, par exemple, le suivant :

- on monte de la température ambiante jusqu'à 180°C, et on observe un palier ou isotherme de 2 heures à 180°C ;
- on monte de 180°C à 240°C, et on observe un palier ou isotherme de 2 heures à 240°C ;
- on monte de 240°C à 300°C, et on observe un palier ou isotherme de 2 heures à 300°C ;
- on redescend de 300°C jusqu'à la température ambiante.

Toutes les rampes de montée et de descente en température se font à la vitesse de 1°C/minute.

On a déjà décrit plus haut les avantages présentés par les produits durcis, réticulés selon 5 l'invention. Ces avantages sont liés de manière inhérente aux polymères modifiés ou auto-empoisonnés selon l'invention dont sont issus ces produits durcis.

Ces produits durcis ont des propriétés thermiques excellentes qui sont au moins équivalentes à 10 celles des produits durcis obtenus dans les mêmes conditions à partir des polymères par exemple non modifiés non empoisonnés, non auto-empoisonnés de l'art antérieur, et des propriétés mécaniques, qui sont nettement améliorées par rapport aux propriétés 15 mécaniques des produits durcis obtenus à partir des polymères (par exemple non modifiés) de l'art antérieur.

Les propriétés de ces produits durcis peuvent de plus être parfaitement et précisément modulées grâce 20 au contrôle de la densité de réticulation apporté par la modification, l'empoisonnement du polymère ou par la structure spécifique de celui-ci dans le cas des polymères « auto-empoisonnés ».

Les propriétés mécaniques améliorées sont en 25 particulier mises en évidence par les valeurs très supérieures du module d'élasticité, de la contrainte à la rupture et de la déformation à la rupture.

La préparation de composites à matrice organique comprenant le polymère de l'invention peut se 30 faire par de nombreuses techniques.

Chaque utilisateur l'adapte à ses contraintes. Le principe est généralement toujours le même : à savoir, imprégnation d'un renfort textile par la résine, puis réticulation par traitement thermique 5 comportant une vitesse de montée en températures de quelques degrés/minute, puis un palier proche de la température de réticulation.

L'invention va maintenant être décrite en référence aux exemples suivants, donnés à titre 10 illustratif et non limitatif.

Exemples

Exemple 1 : Préparation du
15 poly(diméthylsilylène-éthynylène-phénylène-éthynylène)
empoisonné par 20 % massique de diméthylphénylsilane

Dans un ballon tricol d'1 litre placé sous argon, 100 g de
20 poly(diméthylsilylène-éthynylène-phénylène-éthynylène) sont introduits. Le ballon est chauffé à 100°C pour abaisser la viscosité du polymère. 25 g de diméthylphénylsilane sont alors introduits dans le ballon. Une fois le mélange homogène, 0,5 ml de Pt-TVTS 25 à 0,1M dans le THF sont ajoutés au goutte à goutte. Le système est maintenu en température et sous argon pendant 2h. Le polymère modifié est ensuite passé à l'évaporateur rotatif pour s'assurer qu'il ne reste pas d'agent empoisonneur libre (90°C, 0,1 mbar). Le 30 greffage est quantitatif et peut être vérifié en RMN¹H.

Exemple 2 : Préparation du
poly(méthylhydrosilylène-éthynylène-phénylène-éthynylène)
empoisonné par 20 % massique de diméthylphénylsilane

5 Dans un ballon tricol d'1 litre placé sous argon, 100 g de poly(méthylhydrosilylène-éthynylène-phénylène-éthynylène) sont introduits. 25 g de diméthylphénylsilane sont alors introduits dans le ballon. Si la viscosité du 10 polymère le permet, l'homogénéisation est réalisée à température ambiante. Si cela est difficile, la température du ballon est portée à 50°C pour faciliter le mélange et le système est ensuite maintenu sous agitation en attendant son retour à température 15 ambiante. 250 µL de catalyseur Pt-TVTS à 0,1M dans le THF sont alors introduits au goutte à goutte dans le ballon et sous agitation vigoureuse.

Le système est ensuite légèrement dégazé (50°C, 10 min., sous 10 mbars), puis est apte à subir 20 le cycle de réticulation détaillé ci-dessous (exemple 4).

Exemple 3 : Réticulation du
poly(diméthylsilylène-éthynylène-phénylène-éthynylène)
25 empoisonné par 20 % massique de diméthylphénylsilane

Le polymère empoisonné obtenu dans l'exemple 1, est porté à 120°C et coulé dans les cavités d'un moule en métal ou en silicium puis dégazé sous 0,2 mbar 30 à 120°C pendant 15 min. Après retour à la pression atmosphérique, le cycle de réticulation suivant est

initié sous air : de 120 à 200°C en 8 min., puis 1 h à 200°C, puis de 200 à 250°C en 25 min., puis 2 h à 250°C, puis de 250 à 300°C en 25 min., puis 2 h à 300°C, puis de 300°C à 25°C en 3 h.

5 Un tel matériau présente en flexion et à 20°C un module d'élasticité de l'ordre de 2,7 GPa, une contrainte à la rupture de l'ordre de 60 MPa et une déformation à la rupture d'environ 2,2 %.

10 Les essais de flexion sont des essais de flexion 3 points avec des éprouvettes 70 x 15 x 3 mm³, un entraxe de 48 mm et une vitesse de traverse de 1 mm/min.

15 A titre de comparaison, le matériau obtenu à partir du même polymère non modifié, non empoisonné, réticulé dans les mêmes conditions, présente en flexion et à 20°C un module d'élasticité de l'ordre de 2,2 GPa, une contrainte à la rupture de l'ordre de 19 MPa et une déformation à la rupture d'environ 0,9 %.

20 Exemple 4 : Réticulation du poly(méthylhydrosilylène-éthynylène-phénylène-éthynylène) empoisonné par 20 % massique de diméthylphénylsilane

25 Le polymère empoisonné obtenu dans l'exemple 2, est porté à 40-50°C et coulé dans les cavités d'un moule en métal ou en silicium puis dégazé sous 40 mbar à 50°C pendant 10 min. Après retour à la pression atmosphérique, le cycle de réticulation suivant est initié sous air : de 50 à 100°C en 50 min., puis 1 h à 100°C, puis de 100 à 150°C en 50 min., puis 1 h à 150°C, puis de 150 à 200°C en 25 min., puis 1 h à

200°C, puis de 200 à 250°C en 25 min., puis 1 h à 250°C, puis de 250 à 300°C en 25 min., puis 2 h à 300°C, puis de 300°C à 25°C en 3 h.

Un tel matériau présente en flexion et à 20°C 5 un module d'élasticité de l'ordre de 2,8 GPa, une contrainte à la rupture de l'ordre de 50 MPa et une déformation à la rupture d'environ 1,8 %.

Les conditions des essais de flexion sont détaillées ci-dessus (exemple 3).

10 A titre de comparaison, le matériau obtenu à partir du même polymère non modifié, non empoisonné, réticulé dans les mêmes conditions, présente en flexion et à 20°C un module d'élasticité de l'ordre de 2,8 GPa, une contrainte à la rupture de l'ordre de 22 MPa et une 15 déformation à la rupture d'environ 0,9 %.

Exemple 5 : Préparation du
poly(éthynylène-mésitylène-éthynylène-silylène) :
polymère « auto-empoisonné » selon l'invention.

20

Le polymère est obtenu selon la méthode décrite par exemple dans le document FR-A-2 798 662 en substituant le diéthynylbenzène par le diéthynylmésitylène. Ce dernier est obtenu par 25 déprotection du 1,3-bis-(triméthylsilylénethynyl)mésitylène, lui-même obtenu par le couplage catalytique du 1,3-diisobismésitylène avec deux équivalents de triméthylsilylacétylène.

REFERENCES

[1] « New Highly Heat-Resistant Polymers containing Silicon : Poly(silyleneethynylenephenylene ethynylene)s » par ITOH M., INOUE K., IWATA K., MITSUZUKA M. et KAKIGANO T., *Macromolecules*, 1997, 30, pp. 694 - 701.

[2] CORRIU Robert J. P. et al., *Journal of polymer science : Part C : Polymer Letters*, 1990, 28, pp. 431 - 437.

[3] « Copper (I) chloride catalyzed cross dehydrocoupling reactions between silanes and ethynyl compounds. A new method for the copolymerization of silanes and alkynes » par Lu H. Q. ; HARROD J. F. *The Canadian Journal of Chemistry*, 1990, vol. 68, pp. 1 100 - 1 105.

[4] « A novel synthesis and extremely high Thermal stability of Poly[(phenylsilylene)-(ethynylene-1,3-phenylene ethynylene)] » par ITOH M., INOUE K., IWATA K., MITSUZUKA M., KAKIGANO T. ; *Macromolecules*, 1994, 27, pp. 7 917 - 7 919.

[5] KUROKI S. ; OKITA K. ; KAKIGANO T. ; ISHIKAWA J. ; ITOH M. ; *Macromolecules*, 1998, 31, 2 804 - 2 808.

REVENDICATIONS

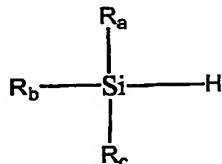
1. Polymère modifié de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) susceptible d'être obtenu par addition sélective d'un composé à unique fonction réactive sur les liaisons acétyléniques d'un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène).

2. Polymère modifié selon la revendication 1, dans lequel ledit composé monofonctionnel est choisi parmi les composés dont la fonction réactive unique est un hydrogène.

3. Polymère modifié selon la revendication 2, dans lequel ledit composé est choisi parmi les composés siliciés monohydrogénés.

4. Polymère modifié selon la revendication 3, dans lequel ledit composé silicié monohydrogéné est un silane monohydrogéné qui répond à la formule suivante :

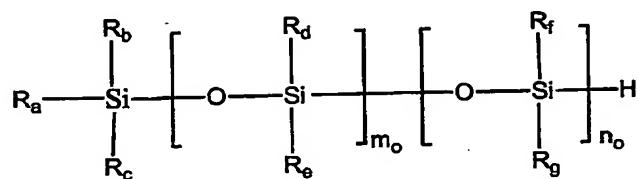
20



25 dans laquelle R_a , R_b et R_c , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment, un radical alkyle de 1 à 20C tel qu'un radical méthyle, un radical alcényle de 2 à 20C, ou un radical aryle de 6 à 20C tel qu'un radical phényle.

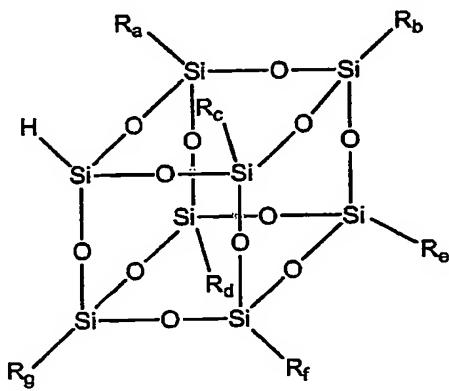
5. Polymère selon la revendication 3, dans lequel ledit composé silicié monohydrogéné est un siloxane monohydrogéné qui répond à la formule suivante :

5



10 dans laquelle R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f et R_g , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment un radical alkyle de 1 à 20C tel qu'un radical méthyle, un radical alcényle de 2 à 20C, ou un radical aryle de 6 à 20C tel qu'un radical phényle, et n_0 et m_0 représentent un entier de 0 à 1000.

15 6. Polymère selon la revendication 3, dans lequel ledit composé silicié monohydrogéné est un silsesquioxane monohydrogéné qui répond à la formule suivante :



5 dans laquelle R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , et R_g , identiques ou différents, représentent chacun indépendamment un radical alkyle de 1 à 20C, tel qu'un radical méthyle, un radical alcényle de 2 à 20C, ou un radical aryle de 6 à 20C tel qu'un radical phényle.

7. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel l'addition est réalisée en présence d'un catalyseur.

8. Polymère selon la revendication 7, dans lequel le catalyseur est un catalyseur des réactions d'hydrosilylation choisi de préférence parmi les catalyseurs à base de platine, tels que H_2PtCl_6 , $Pt(DVDS)$, $Pt(TVTS)$, $Pt(dba)$, où DVDS représente le divinyldisiloxane, TVTS le trivinyltrisiloxane et dba, la dibenzilidène acétone ; et les complexes de métaux de transition, tels que $Rh_6(CO)_{16}$ ou $Rh_4(CO)_{12}$, $ClRh(PPh_3)$, $Ir_4(CO)_{12}$ et $Pd(dba)$.

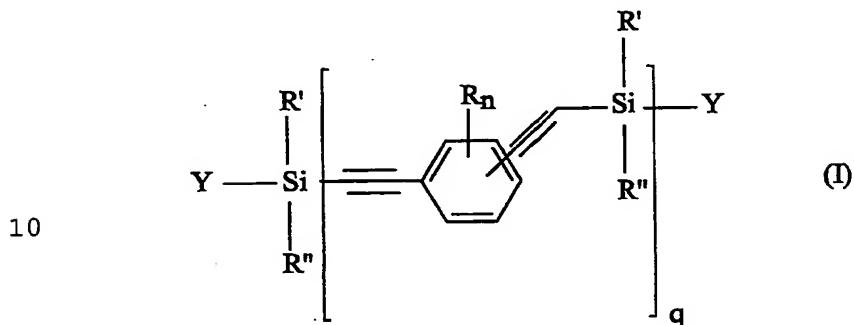
9. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'addition est réalisée à une température de -20°C à 200°C, de préférence de 30 à 150°C.

10. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit composé représente de 0,1 à 75 %, de préférence de 1 à 50%, et de préférence encore de 10 à 40% en masse du polymère modifié.

11. Polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'addition est réalisée sous atmosphère de gaz inerte tel que de l'argon.

12. Polymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, dans lequel le polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) PEPES répond à la formule (I) suivante :

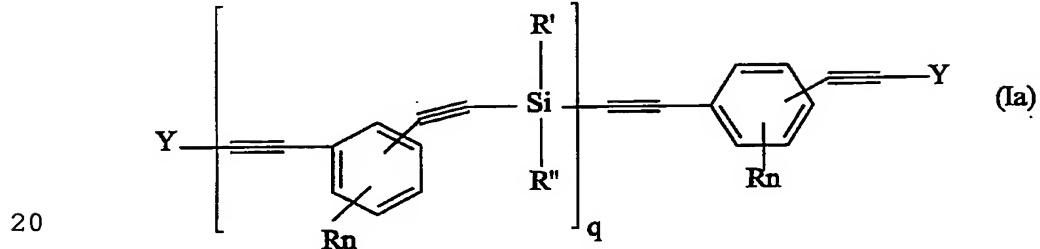
5



10

ou à la formule (Ia) suivante :

15



20

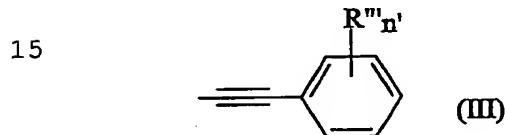
25 dans lesquelles, le groupe phénylène du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p ; R représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de

30

carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié) ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe 5 cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de 10 carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ($-Si_2H_5$), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou 15 plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 et q est un 20 nombre entier de 1 à 1 000 par exemple de 1 à 40 ; R' et R'' identiques ou différents, représentent un atome 25 d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de 30 carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes

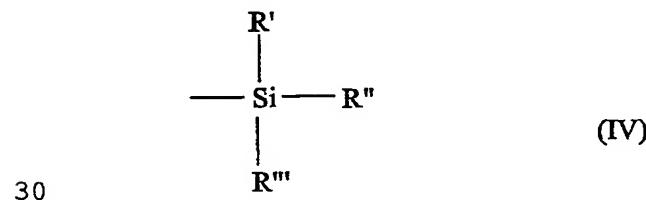
de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R' et R'' pouvant être remplacés par des atomes d'halogène, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour R ; et Y représente un groupe issu d'un agent limiteur de chaîne.

13. Polymère selon la revendication 12, dans lequel le polymère de PEPES répond à la formule (I) et Y représente un groupe de formule (III) :



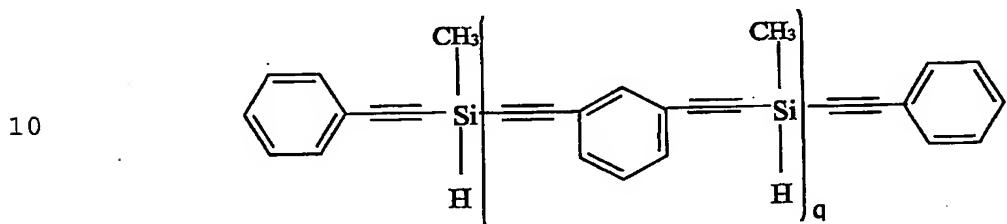
20 dans laquelle R'' a la même signification que R et peut être identique ou différent de ce dernier, et n' a la même signification que n et peut être identique ou différent de ce dernier.

14. Polymère selon la revendication 12 dans lequel le polymère de PEPES répond à la formule (Ia) et Y représente un groupe de formule (IV) :



10 dans laquelle R', R'' et R''' qui peuvent être identiques ou différents ont la signification déjà donnée dans la revendication 12 et la revendication 13.

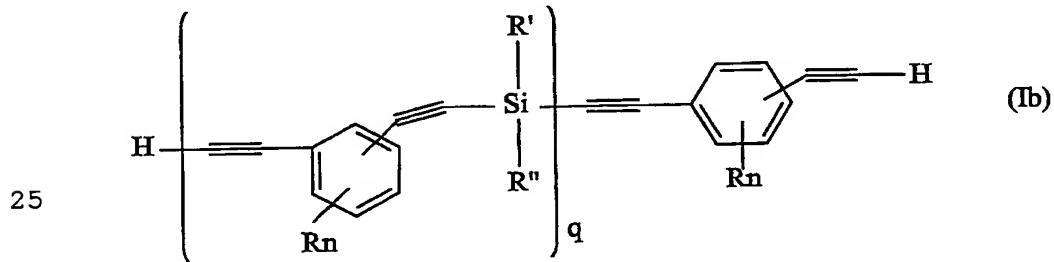
15. Polymère selon la revendication 12, dans lequel le polymère de PEPES répond à la formule 5 suivante :



où q est un nombre entier de 1 à 1 000.

15. 16. Polymère selon la revendication 12, dans lequel le polymère de PEPES est un polymère de masse moléculaire déterminée, susceptible d'être obtenu par hydrolyse d'un polymère de formule (Ia) et répondant à la formule (Ib) suivante :

20



dans laquelle R, R', R'', n et q ont la signification déjà donnée dans les revendications 12 et 15.

30. 17. Polymère selon la revendication 12, dans lequel le polymère de PEPES présente un rapport molaire

des groupes Y de bout de chaîne aux motifs répétitifs éthynylène phénylène éthynylène silylène de 0,002 à 2, de préférence de 0,1 à 1.

18. Polymère selon les revendications 12 et 5 16, dans lequel la masse moléculaire moyenne en nombre des polymères (I), (Ia) et (Ib), est de 400 à 10 000, de préférence de 400 à 5 000, et la masse moléculaire moyenne en poids est de 600 à 20 000, de préférence de 600 à 10 000.

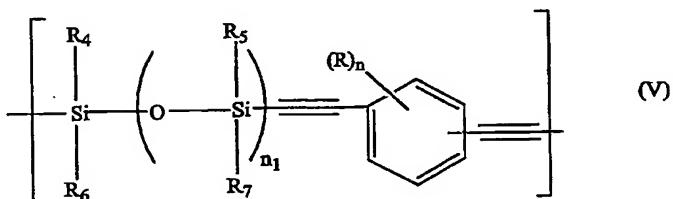
10 19. Polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 dans lequel le polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) (PEPES) est un polymère comprenant au moins un motif répétitif, ledit motif répétitif comprenant deux liaisons 15 acétyléniques, au moins un atome de silicium, et au moins un groupe espaceur inerte.

20 20. Polymère selon la revendication 19, dans lequel ledit polymère comporte, en outre, des groupes (Y) issus d'un agent limiteur de chaîne.

21. Polymère selon la revendication 19, dans 20 lequel ledit groupe espaceur inerte du polymère n'intervient pas lors d'une réticulation.

22. Polymère selon la revendication 19, dans 25 lequel ledit ou lesdits groupe(s) espaceur(s) du polymère est(sont) choisi(s) parmi les groupes comprenant plusieurs noyaux aromatiques liés par au moins une liaison covalente et/ou au moins un groupe divalent, les groupes polysiloxane, les groupes polysilane et toutes les combinaisons possibles de deux 30 ou plus de ces groupes.

23. Polymère selon la revendication 19, dans laquelle ledit polymère de PEPES est un polymère comprenant un motif répétitif de formule (V) :



5 dans laquelle le groupe phényle du motif répétitif central peut être dans la forme o, m ou p ; R représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié) ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, méthylphénylamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle (-Si₂H₅), diméthylsilyle,

10

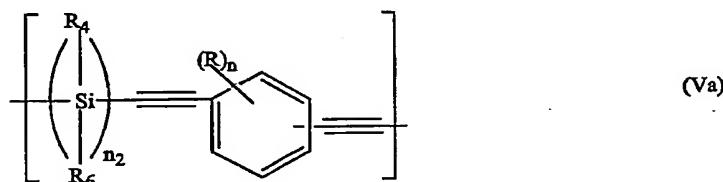
15

20

25

triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou plusieurs atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un ou deux substituants ou des groupes silanyles ; R₄, R₅, R₆, R₇, identiques ou différents, 5 représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un 10 groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes 15 de carbone de R₄, R₅, R₆ et R₇ pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles, des exemples de 20 ces groupes ont déjà été cités ci-dessus pour R, n est un nombre entier de 0 à 4, et n₁ est un nombre entier de 1 à 10, de préférence de 1 à 4, ce motif répétitif 25 est généralement répété n₃ fois avec n₃ étant un nombre entier, par exemple de 2 à 1000.

24. Polymère selon la revendication 19, dans lequel ledit polymère de PEPES est un polymère comprenant un motif répétitif de formule :

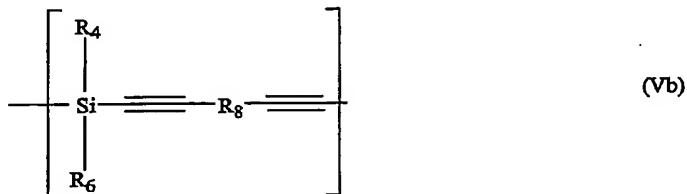


5

dans laquelle le groupe phényle peut être dans la forme o, m ou p et R, R₄, R₆ et n ont la signification déjà donnée dans la revendication 23 et n₂ est un nombre entier de 2 à 10.

10

25. Polymère selon la revendication 19, dans lequel ledit polymère de PEPES est un polymère comprenant un motif répétitif de formule :

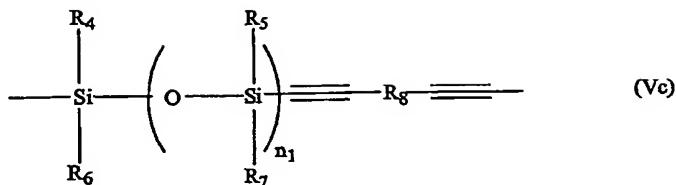


15

dans laquelle R₄ et R₆ ont la signification déjà donnée dans la revendication 23, et R₈ représente un groupe comprenant au moins deux noyaux aromatiques comprenant, par exemple de 6 à 20 C, liés par au moins une liaison covalente et/ou au moins un groupe divalent.

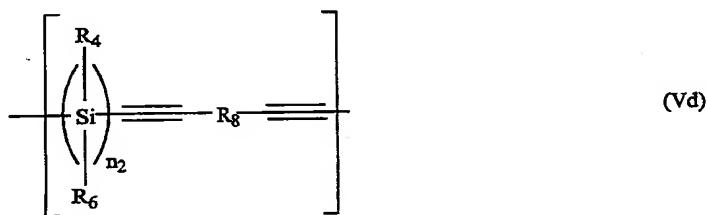
20

26. Polymère selon la revendication 19, dans lequel ledit polymère de PEPES est un polymère comprenant un motif répétitif de formule :



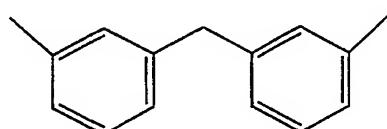
5 dans laquelle R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 et n_1 ont la signification déjà donnée dans les revendications 23 à 25.

27. Polymère selon la revendication 19, dans lequel ledit polymère est un polymère comportant un motif répétitif de formule :

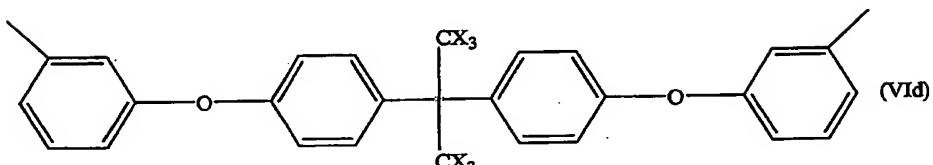
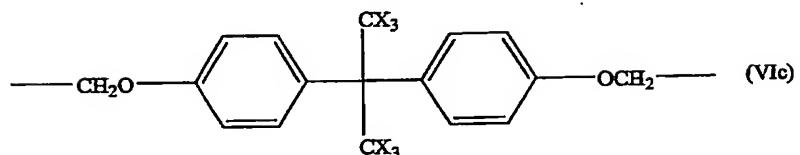
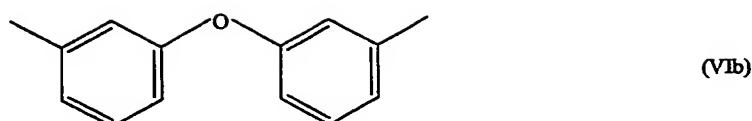


10 dans laquelle R_4 , R_6 , R_8 et n_2 ont la signification déjà donnée dans les revendications 23 à 25.

28. Polymère selon l'une quelconque des revendications 25 à 27, dans lequel le groupe R_8 du polymère de PEPES est choisi parmi les groupes suivants :



(VIa)



5

où X représente un atome d'hydrogène ou un atome d'halogène (F, Cl, Br, ou I).

29. Polymère selon l'une quelconque des revendications 19 à 28, dans lequel le polymère de PEPES comprend un motif répétitif répété n_3 fois, avec n_3 étant un nombre entier, par exemple de 2 à 1000.

30. Polymère selon la revendication 19, dans lequel le polymère comprend plusieurs motifs répétitifs différents comprenant au moins un groupe espaceur inerte.

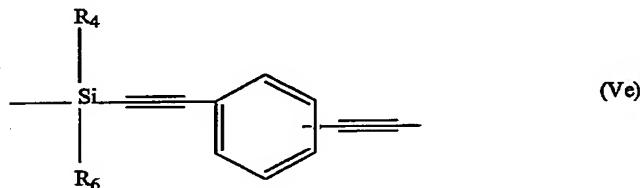
31. Polymère selon la revendication 30, dans lequel lesdits motifs répétitifs du polymère, comprenant au moins un groupe espaceur inerte sont choisis parmi les motifs répétitifs des formules (V), (Va), (Vb), (Vc) et (Vd), définis respectivement dans les revendications 23, 24, 25, 26 et 27.

32. Polymère selon la revendication 31, dans lequel lesdits motifs répétitifs du polymère sont répétés respectivement x_1 , x_2 , x_3 , x_4 et x_5 fois, x_1 , x_2 , x_3 , x_4 et x_5 représentant des nombres entiers de 0 à 5 100 000, à la condition que au moins deux parmi x_1 , x_2 , x_3 , x_4 et x_5 soient différents de 0.

33. Polymère selon l'une quelconque des revendications 19 à 32, dans lequel le polymère comprend, en outre, un ou plusieurs motifs répétitifs 10 ne comprenant pas de groupe espaceur inerte.

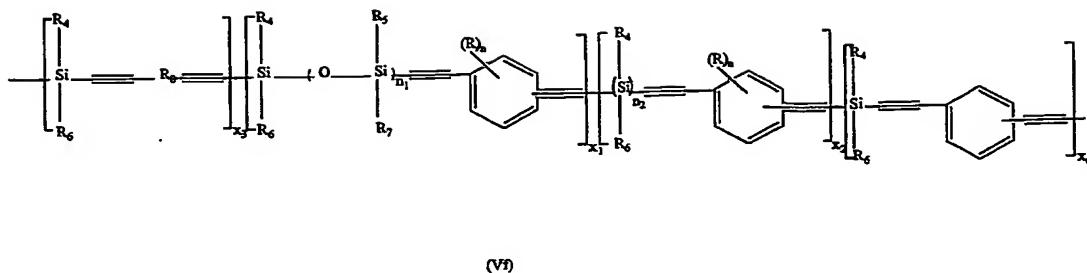
34. Polymère selon la revendication 33, dans lequel l'édit motif répétitif du polymère qui, ne comprend pas de groupe espaceur inerte, répond à la formule :

15



35. Polymère selon la revendication 33 ou 34, dans lequel l'édit motif répétitif du polymère, ne comprenant pas de groupe espaceur inerte, est répété x_6 fois, x_6 représentant un nombre entier de 0 à 20 100 000.

36. Polymère selon l'une quelconque des revendications 30 à 35, dans lequel le polymère répond à la formule :



où x_1 , x_2 , x_3 , x_6 sont tels que définis respectivement dans les revendications 32 et 35, à la condition que au moins deux parmi x_1 , x_2 et x_3 soient différents de 0.

5 37. Polymère selon l'une quelconque des revendications 30 à 36, dans lequel le polymère a une masse moléculaire moyenne en nombre de 400 à 10 000 et une masse moléculaire moyenne en poids de 500 à 1 000 000.

10 38. Procédé de préparation d'un polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 37, dans lequel on réalise les étapes successives suivantes :

15 a) - on introduit un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) (PEPES) dans un réacteur ;

b) - on ajoute un composé à unique fonction réactive audit PEPES ;

20 c) - on mélange de manière homogène ledit PEPES et ledit composé ; un catalyseur pouvant être éventuellement ajouté dans le réacteur, soit lors de l'étape b) sous la forme d'un mélange du catalyseur et du composé à unique fonction réactive, soit à l'issue de l'étape c) ;

5 d) - on laisse le composé, le PEPES, et éventuellement le catalyseur en contact jusqu'à ce que l'addition sélective du composé à unique fonction réactive sur les liaisons acétyléniques du polymère PEPES, soit complète ;

e) - on récupère le polymère modifié ainsi formé.

10 39. Procédé selon la revendication 38, dans lequel ledit composé à fonction réactive unique est un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 2 à 6.

15 40. Procédé selon la revendication 38 ou la revendication 39, dans lequel on ajoute un catalyseur dans le réacteur, soit lors de l'étape b) sous la forme d'un mélange du catalyseur et du composé à unique fonction réactive, soit au mélange du PEPES et du composé à unique fonction réactive à l'issue de l'étape c).

20 41. Procédé selon la revendication 40, dans lequel ledit catalyseur est un catalyseur des réactions d'hyrosilylation choisi de préférence parmi les catalyseurs à base de platine, tels que H_2PtCl_6 , $Pt(DVDS)$, $Pt(TVTS)$, $Pt(dba)$, où DVDS représente le divinyldisiloxane, TVTS le trivinyltrisiloxane et dba, 25 la dibenzilidène acétone ; et les complexes de métaux de transition, tels que $Rh_6(CO)_{16}$ ou $Rh_4(CO)_{12}$, $ClRh(PPh_3)$, $Ir_4(CO)_{12}$ et $Pd(dba)$.

30 42. Procédé selon l'une quelconque des revendications 38 à 41, dans lequel ledit polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) est tel que défini dans l'une des revendications 12 à 37.

43. Procédé selon l'une quelconque des revendications 38 à 42, dans lequel les étapes b) à c) et d) sont réalisées sous agitation.

5 44. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le procédé est réalisé à une température de -20°C à 200°C.

10 45. Procédé selon l'une quelconque des revendications 38 à 44, dans lequel le procédé est réalisé sous atmosphère de gaz inerte tel que de l'argon.

15 46. Procédé selon l'une quelconque des revendications 38 à 45, dans lequel dans l'étape d), le PEPES, le composé et le catalyseur éventuel sont laissés en contact pendant une durée de 0,1 à 24 heures, de préférence de 0,5 à 8 heures, de préférence encore de 2 à 6 heures.

20 47. Composition comprenant un polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène), un composé à unique fonction réactive et éventuellement un catalyseur.

48. Composition selon la revendication 47 dans laquelle ledit composé à fonction réactive unique est un composé tel que défini dans l'une quelconque des revendications 2 à 6.

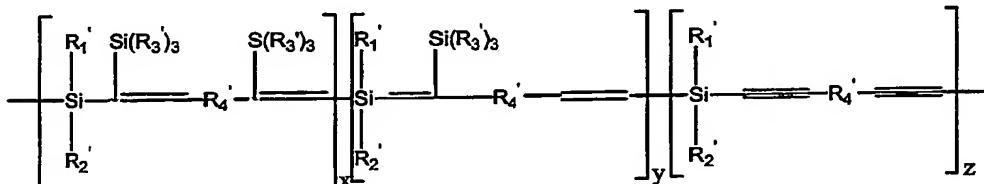
25 49. Composition selon la revendication 47 ou la revendication 48, dans lequel ledit polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) est tel que défini dans l'une quelconque des revendications 12 à 37.

30 50. Composition selon l'une quelconque des revendications 47 à 49, dans lequel ledit catalyseur

est un catalyseur des réactions d'hydrosilylation choisi de préférence parmi les catalyseurs à base de platine, tels que H_2PtCl_6 , $Pt(DVDS)$, $Pt(TVTS)$, $Pt(dba)$, où DVDS représente le divinyldisiloxane, TVTS le 5 trivinyltrisiloxane et dba, la dibenzilidène acétone ; et les complexes de métaux de transition, tels que $Rh_6(CO)_{16}$ ou $Rh_4(CO)_{12}$, $ClRh(PPh_3)$, $Ir_4(CO)_{12}$ et $Pd(dba)$.

51. Composition selon l'une quelconque des revendications 47 à 50 qui comprend de 1 à 99% en masse 10 de polymère de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) de 1 à 50% en masse de composé à unique fonction réactive, et éventuellement de 0 à 1 % en masse de catalyseur.

52. Polymère modifié de poly(éthynylène phénylène éthynylène silylène) qui répond à la formule 15 suivante (VII) :



(VII)

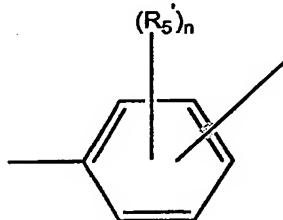
20 dans laquelle R_1' et R_2' identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un 25 groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un groupe aryloxy ayant de 6 à 20 atomes de carbone, un

groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un ou plusieurs des atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R'_1 et R'_2 pouvant être remplacés par des atomes d'halogène, des groupes alkyle, des groupes alcoxy, des groupes aryles, des groupes aryloxy, des groupes amino, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles ;

10 R_3' représente un radical alkyle de 1 à 20C tel qu'un radical méthyle, un radical alcényle de 10 à 20C, ou un radical aryle de 6 à 20C tel qu'un radical phényle ; et

R_4' représente :

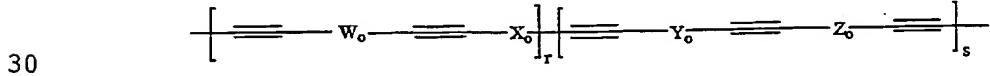
15



où le groupe phényle peut être dans la forme o, m ou p et où R_5' représente un atome d'halogène (tels que F, Cl, Br et I), un groupe alkyle (linéaire, ou ramifié) ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalkyle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, cyclohexyle), un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de carbone (tel que méthoxy, éthoxy, propoxy), un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phényle), un groupe aryloxy ayant de 6 à

20 atomes de carbone (tel qu'un groupe phénoxy), un groupe alcényle (linéaire, ou ramifié) ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe cycloalcényle ayant de 3 à 20 atomes de carbone (tels que vinyle, allyle, 5 cyclohexényle), un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que éthynyle, propargyle), un groupe amino, un groupe amino substitué par un ou deux substituants ayant de 2 à 20 atomes de carbone (tel que diméthylamino, diéthylamino, éthylméthylamino, 10 méthylphényleamino) ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10 atomes de silicium (tel que silyle, disilanyle ($-\text{Si}_2\text{H}_5$), diméthylsilyle, triméthylsilyle et tétraméthyldisilanyle), un ou plusieurs atomes 15 d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R pouvant être remplacés par des atomes d'halogènes (tels que F, Cl, Br et I), des groupes alkyle, des groupes alcoxy (tels que méthoxy, éthoxy et propoxy), des groupes aryle, des groupes aryloxy (tels qu'un groupe phénoxy), des groupes amino, des groupes amino substitués par un 20 ou deux substituants ou des groupes silanyles ; n est un nombre entier de 0 à 4 ; ou R_4' représente un groupe ayant au moins deux noyaux aromatiques comprenant par exemple de 6 à 20C, liés par au moins une liaison covalente et/ou au moins un groupe divalent ; et x et y 25 et z représentent respectivement des entiers compris entre 0 et 1 000.

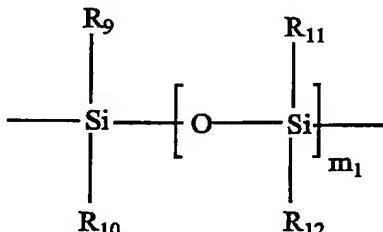
53. Polymère répondant à la formule suivante :



dans laquelle :

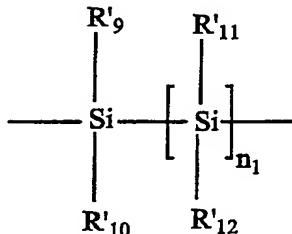
- r et s sont des nombres entiers de 1 à 1 000 ;
- x_0 et z_0 identiques ou différents 5 représentent chacun indépendamment un groupe α_1 , un groupe α_2 ou une combinaison de ces groupes :

. où α_1 représente :



10

. α_2 représente :



15

dans lesquelles :

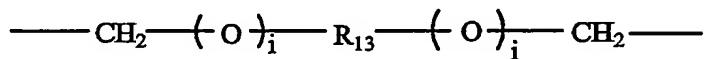
- . m_1 et n_1 sont des entiers généralement compris entre 1 et 1 000, de préférence entre 1 et 10 ;
- . R_9 , R_{11} , R_{12} , R'_9 , R'_{10} , R'_{11} et R'_{12} 20 identiques ou différents représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle

ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R₉, R₁₀, R₁₁ et 5 R₁₂ et R'₉, R'₁₀, R'₁₁, R'₁₂ pouvant être partiellement ou totalement remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alcoxy, des groupes phénoxy, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles ;

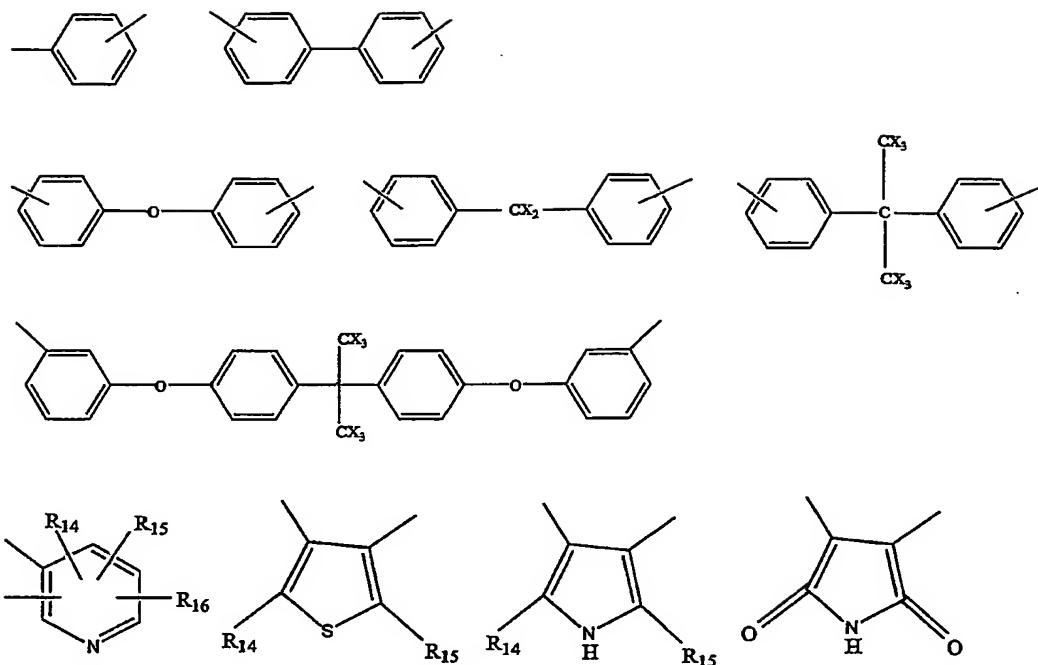
10 . W_o et Y_o identiques ou différents représentent chacun indépendamment un groupe B₁, un groupe B₂, un groupe B₃, ou une combinaison de ces groupes :

. B₁ représente :

15

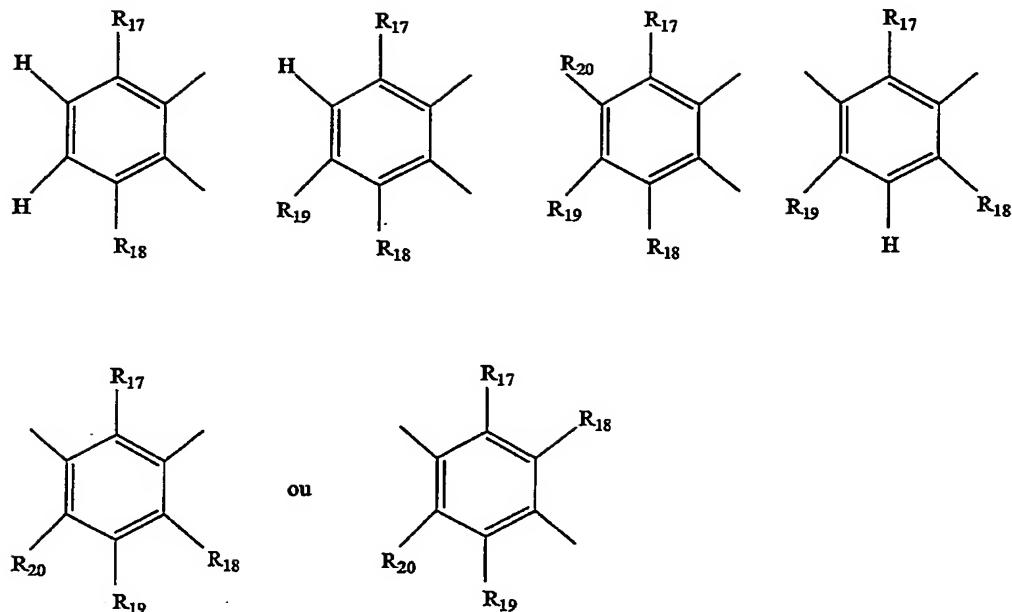


20 - où i est un nombre entier égal à 0 ou 1, et le groupement R₁₃ représente tout groupe chimique divalent comprenant 1 ou plusieurs cycles, noyaux aromatiques ou hétérocycles ; de préférence le groupement R₁₃ est choisi parmi les groupes suivants :



dans lesquelles X représente un atome d'hydrogène ou un halogène (F, Cl, Br ou I) ;
 et où R₁₄, R₁₅, R₁₆ identiques ou différents ont la même signification que R₉ et représentent chacun indépendamment un atome d'hydrogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de carbone, un groupe alcényle ayant de 2 à 20 atomes de carbone, un groupe alkynyle ayant de 2 à 20 atomes de carbone ou un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de carbone, les atomes d'hydrogène liés aux atomes de carbone de R₁₄, R₁₅ et R₁₆ pouvant être partiellement ou totalement remplacés par des atomes d'halogènes, des groupes alcoxy, des groupes phénoxy, des groupes amino disubstitués ou des groupes silanyles ;

B₂ représente :

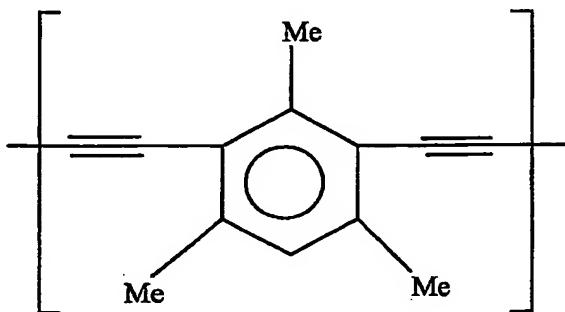


5 - où R_{17} , R_{18} , R_{19} et R_{20} identiques ou
 10 différents représentent chacun indépendamment un atome
 d'halogène, un groupe alkyle ayant de 1 à 20 atomes de
 carbone, un groupe alcoxy ayant de 1 à 20 atomes de
 carbone, un groupe phénoxy ayant de 6 à 20 atomes de
 carbone, un groupe aryle ayant de 6 à 20 atomes de
 carbone, un groupe amino substitué ayant de 2 à 20
 15 atomes de carbone ou un groupe silanyle ayant de 1 à 10
 atomes de carbone, les atomes d'hydrogène liés aux
 atomes de carbone des substituants R_{17} , R_{18} , R_{19} et R_{20}
 pouvant être totalement ou partiellement remplacés par
 des atomes d'halogènes, des groupes alcoxy, des groupes
 phénoxy, des groupes amino disubstitués ou des groupes
 silanyles ;

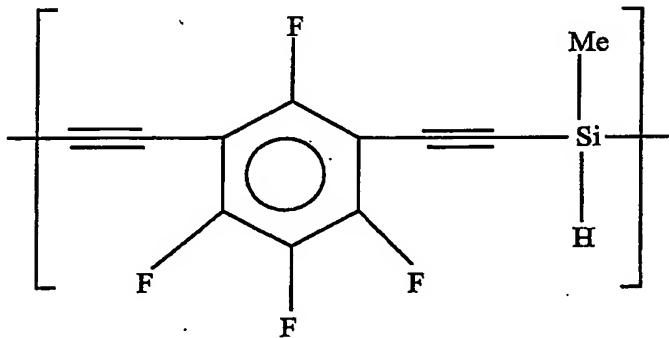
. B_3 représente :

un groupe choisi parmi les hétérocycles divalents tels que ceux définis dans le cadre de la définition du groupe R₁₃ de B₁.

54. Polymère selon la revendication 53 dont 5 le motif répétitif répond à la formule :



55. Polymère selon la revendication 53, dont 10 le motif répétitif répond à la formule :



56. Produit durci susceptible d'être obtenu 15 par traitement thermique à une température de 50 à 500°C du polymère modifié selon l'une quelconque des revendications 1 à 37 ou 52 à 55, éventuellement en présence d'un catalyseur.

57. Matrice pour composite comprenant le polymère, selon l'une quelconque des revendications 1 à 37 ou 52 à 55.